

# Zeitschrift für Anorganische Chemie.

Begründet von **Gerhard Krüss.**

Unter Mitwirkung von

W. BILTZ-Clausthal, B. BRAUNER-Prag, H. LE CHATELIER-Paris, F. W. CLARKE-Washington, A. CLASSEN-Aachen, W. CROOKES-London, C. ENGLER-Karlsruhe, FRANZ FISCHER-Berlin, F. A. GOOCH-New Haven, Conn., F. HABER-Karlsruhe, W. HEMPEL-Dresden, E. HEYN-Charlottenburg, K. A. HOFMANN-Charlottenburg, S. M. JÖRGENSEN-Kopenhagen, F. KEHRMANN-Genf, N. S. KURNAKOW-St. Petersburg, K. KRAUT-Hannover, F. W. KÜSTER-Charlottenburg, G. LUNGE-Zürich, J. W. MALLET-Virginia, W. MUTHMANN-München, F. MYLIUS-Charlottenburg, W. NERNST-Berlin, TH. W. RICHARDS-Cambridge, Mass., H. E. ROSCOE-London, A. ROSENHEIM-Berlin, O. RUFF-Danzig, K. SEUBERT-Hannover, W. SPRING-Lüttich, T. E. THORPE-London, R. F. WEINLAND-Tübingen, L. WÖHLER-Karlsruhe, R. ZSIGMONDY-Göttingen und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

**G. Tammann** und **Richard Lorenz**  
in Göttingen in Frankfurt a. M.

Einundsiebenzigster Band.


Mit 94 Figuren im Text und 1 Tafel.

---

Leipzig und Hamburg.

**Verlag von Leopold Voss.**

1911.







Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

## Inhalts-Verzeichnis.

### Original-Abhandlungen.

#### Heft 1.

Ausgegeben am 26. Mai 1911.

	Seite
ERNST JÄNECKE, Über die Bildung von Konversionssalpeter vom Standpunkt der Phasenlehre. Mit 16 Figuren im Text. (31. Januar 1911.) . . .	1
E. S. SHEPHERD und G. A. RANKIN nebst optischen Untersuchungen von FRED. E. WRIGHT, Vorläufiger Bericht über das ternäre System $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ . Eine Untersuchung über die Konstitution der Portlandzement-Klinker. Mit 10 Figuren im Text. (1. März 1911.) . . .	19
R. J. MEYER, Der Nachweis und die Bestimmung des Thoriums mit Jodsäure. (19. März 1911.) . . . . .	65
D. BALAREFF, Kann die thermochemische Methode Thomsen bei den Untersuchungen der Hydratisierung der Metaphosphorsäure angewandt werden? Mit 1 Figur im Text. (7. März 1911.) . . . . .	70
D. BALAREFF, Über die Hydrate des Arsenpentoxyds. Mit 1 Figur im Text. (24. März 1911.) . . . . .	73
FRITZ BAHR, Beiträge zur Kenntnis des Thallohydroxyds. Mit 8 Figuren im Text. (31. März 1911.) . . . . .	79
KARL JELLINEK, Berichtigung zu der Arbeit: Über die Herstellung von reinem Hydrosulfit und über das System Hydrosulfit-Wasser. (5. April 1911.) . . . . .	96

#### Heft 2.

Ausgegeben am 8. Juni 1911.

P. PFEIFFER, Die Pyridinverbindungen der Zinnhalogenide. (4. April 1911.) . . .	97
KARL JELLINEK, Einige Beobachtungen zur Rolle des Eisens als Katalysator bei der Ammoniaksynthese unter Druck. Mit 3 Figuren im Text. (5. April 1911.) . . . . .	121
J. H. L. VOGT, Über Labradoritnorit mit porphyrischen Labradoritkristallen. Mit 4 Figuren im Text. (8. April 1911.) . . . . .	138
E. EBLER und R. L. KRAUSE, Über das Zinkperoxyt (Zinkmoloxyd, Zinkperoxydat), $\text{ZnO}_2 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ und eine allgemeine Methode zur Darstellung von Peroxyten. (15. April 1911.) . . . . .	150
WILHELM BILTZ und E. MARCUS, Über Ammoniumcarnallit. Mit 4 Figuren im Text. (11. April 1911.) . . . . .	166
WILHELM BILTZ und FRITZ CASPARI, Über Aluminiumsulfid. (11. April 1911.) . . .	182
WITALIUS CHLOPIN, Über die Entstehung von Oxydationsmitteln in der atmosphärischen Luft bei Einwirkung von ultravioletten Strahlen. (10. April 1911.) . . . . .	198
W. HERZ, Zur Kenntnis des Gleichgewichtes $\text{CaSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{CaCO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ . (13. April 1911.) . . . . .	206

### Heft 3

Ausgegeben am 7. Juli 1911.

	Seite
EMANUEL GLATZEL, Über das Kaliumbariumorthosulfarsenat, $\{K_2BaAs_2S_4 + 6H_2O\}$ , $\{K_3AsS_4 + Ba_3As_2S_8 + 18H_2O\}$ . (10. April 1911.) . . . . .	209
G. J. PETRENKO und A. S. FEDOROW, Zur Frage über die Verbindungen des Silbers mit Cadmium. Mit 1 Figur im Text und 1 Tafel. (11. April 1911.) . . . . .	215
W. D. TREADWELL, Über die Titration von Cyankalium neben Ferrocyankalium. (24. April 1911.) . . . . .	219
OTTO HOLMBERG, Beiträge zur Kenntnis des Holmiums. (13. Mai 1911.) . . . . .	226
BIMAN BEHARY DEY und HEMENDRA KUMAR SEN, Die Einwirkung von Hydrazinsulfat auf Nitrite und eine neue Methode zur Bestimmung des Stickstoffs in Nitriten. (27. April 1911.) . . . . .	236
ERICH MÜLLER und OTTO DIEFENTHÄLER, Gleichzeitige volumetrische Bestimmung von Eisen und Vanadium. (15. Mai 1911.) . . . . .	243
A. SMITS und S. POSTMA, Über die Verbindungen von Ammoniak und Wasser. Erste Mitteilung. Mit 1 Figur im Text. (25. April 1911.) . . . . .	250
W. HERZ und ALFRED BULLA, Die Perjodide und Perbromide der Erdalkalimetalle. (13. April 1911.) . . . . .	254
GOTTFRIED HERRMANN, Über die Verbindungsfähigkeit der Chloride von Cu, Pb, Fe, Zn, Sn und Bi und über die Verbindungsfähigkeit der Chloride, Bromide und Jodide von Cu und Cd und die Lichtempfindlichkeit ihrer Mischkristalle. Mit 22 Figuren im Text. (17. Mai 1911.) . . . . .	257
HENRY G. DENHAM, Die Einwirkung von Alkyljodiden auf Kupferoxyd. (11. Mai 1911.) . . . . .	303
EDWIN J. ROBERTS, Über die Abscheidung des Cers durch Kaliumpermananganat. (5. April 1911.) . . . . .	305
HARIDAS SAHA und KUMUD NATH CHOUDHURI, Die Einwirkung von Ammoniak auf Merkurinitrat. (15. Mai 1911.) . . . . .	309

### Heft 4.

Ausgegeben am 10. August 1911.

V. M. GOLDSCHMIDT, Die Gesetze der Mineralassoziation vom Standpunkt der Phasenregel. (16. Mai 1911.) . . . . .	313
F. A. GOOCH und S. B. KUZIRIAN, Die Anwendung von Natriumparawolframat bei der Bestimmung von Kohlendioxyd in Karbonaten und Stickstoffpentoxyd in Nitraten durch den Gewichtsverlust. (19. April 1911.) . . . . .	323
B. A. ISBEKOW und W. A. PLOTNIKOW, Aluminiumbromid als Lösungsmittel. Mit 8 Figuren im Text. (15. April 1911.) . . . . .	328
G. A. BARBIERI und F. CALZOLARI, Über Persulfate von zweiwertigen Metallen. (1. Juni 1911.) . . . . .	347
RICHARD ZSIGMONDY, Über die Struktur des Gels der Kieselsäure. Theorie der Entwässerung. Mit 8 Figuren im Text. (2. Juni 1911.) . . . . .	356
ARTHUR STÄHLER und FRIEDRICH MEYER, Neubestimmung des Verhältnisses der Molekulargewichte von Kaliumchlorat und Kaliumchlorid. Mit 4 Figuren im Text. (3. Juni 1911.) . . . . .	368
G. J. ŻUKOWSKY, Über Lithiumamalgame. Mit 3 Figuren im Text. (2. Mai 1911.) . . . . .	403
OTTO RUFF und EWALD GERSTEN, Über einige Fehlerquellen bei der gasometrischen Nitrat- und Nitritbestimmung nach Schlösing bzw. Piccini. (25. Juni 1911.) . . . . .	419
WILHELM BILTZ, Über die Sulfide der seltenen Erden. II. (14. Juni 1911.) . . . . .	427
C. AUER v. WELSBACH, Notiz über die Elemente des Thuliums. (3. Juni 1911.) . . . . .	439

Titel und Inhaltsverzeichnis für Band 71.



# Über die Bildung von Konversionssalpeter vom Standpunkt der Phasenlehre.

Von

ERNST JÄNECKE.

Mit 16 Figuren im Text.

Einer Anregung von Professor KREMANN-Graz folgend und durch verschiedene Zuschriften veranlaßt, die sich auf meine neue Darstellungsform reziproker Salzpaare beziehen,<sup>1</sup> möchte ich in folgendem zwei Beispiele von Lösungen reziproker Salzpaare rechnerisch wiedergeben, die sich auf die Bildung von Konversionssalpeter beziehen. Gleichzeitig soll eine neue graphische Methode auseinandergesetzt werden, die es erlaubt, die bei der Darstellungsform benutzen Formeln unmittelbar auf Gewichtsverhältnisse zu übertragen.

Die erste Untersuchung erstreckt sich auf die gesättigten Lösungen der reziproken Salzpaare  $\text{NaCl}-\text{KNO}_3$ ;  $\text{KCl}-\text{NaNO}_3$  bei  $25^\circ$  und ist von KENJIRO UYEDA-Kyoto gemacht,<sup>2</sup> die andere behandelt die Sättigungsverhältnisse der reziproken Salzpaare  $\text{NaNO}_3-\text{K}_2\text{CO}_3$ ;  $\text{KNO}_3-\text{Na}_2\text{CO}_3$  bei  $10^\circ$  und  $24.2^\circ$  und wurde von R. KREMANN und A. ŽITEK ausgeführt.<sup>3</sup>

## I. Die gesättigten Lösungen $(\text{Na}, \text{K})(\text{Cl}, \text{NO}_3)$ bei $25^\circ$ .

Um ein vollständiges Bild der Löslichkeitsverhältnisse der reziproken Salzpaare  $\text{NaCl}-\text{KNO}_3$ ;  $\text{KCl}-\text{NaNO}_3$  zu bekommen, wurden von KENJIRO UYEDA verschiedene bei  $25^\circ$  gesättigte Lösungen mit einem, zwei und drei Bodenkörpern analysiert. Die Tabelle 1 gibt in ihrem vorderen Teil den Gehalt der Lösungen an den verschiedenen Salzen an, wie er bei Berechnung auf 100 g Wasser ge-

<sup>1</sup> *Z. anorg. Chem.* 51 (1908), 132—157; *Zeitschr. angew. Chem.* 20 (1907), 1559.

<sup>2</sup> *Memoires of the College of Science and Engineering, Kyoto Imperial University* 1910, p. 225—261.

<sup>3</sup> *Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wiss. in Wien. Math.-naturw. Klasse.* Bd. CXVIII, Abt. IIb, Januar 1909, S. 1—30.

Tabelle 1.  
Löslichkeit von (Na, K)-(Cl, NO<sub>3</sub>) in Wasser bei 25°.

Angaben von Kenjiro Uyeda, Kyoto.					Umrechnung				
Nr.	g auf 100 g Wasser				Bodenkörper	Formel 100 m H <sub>2</sub> O a Na (100-a) K b Cl (100-b) NO <sub>3</sub>			
	NaCl	KCl	NaNO <sub>3</sub>	KNO <sub>3</sub>		a Na	b Cl	m H <sub>2</sub> O	g H <sub>2</sub> O
✓ 1 (A)	36.12	—	—	—	NaCl	100	100	8.98	(a) 277
✓ 2 (B)	—	35.5	—	—	KCl	0	100	11.66	(b) 282
✓ 3 (D)	—	—	91.50	—	NaNO <sub>3</sub>	100	0	5.51	(d) 169
✓ 4 (C)	—	—	—	37.30	KNO <sub>3</sub>	0	0	15.13	(c) 268
✓ 5 (E)	29.88	16.28	—	—	KCl+NaCl	70.1	100	7.62	(e) 217
6	9.89	28.34	—	—	KCl	31.3	100	10.31	262
7	18.35	22.75	—	—	KCl	50.8	100	8.96	243
8	33.17	5.65	—	—	NaCl	88.2	100	8.64	258
9	31.57	10.91	—	—	NaCl	78.6	100	8.15	236
✓ 10 (F)	—	34.62	—	22.88	KCl+KNO <sub>3</sub>	0	67.2	8.04	(f) 174
11	—	10.11	—	31.10	KNO <sub>3</sub>	0	31.4	12.53	243
12	—	23.30	—	25.32	KNO <sub>3</sub>	0	55.4	9.88	206
13	—	35.43	—	9.80	KCl	0	83.1	9.70	221
✓ 14 (G)	—	—	100.10	46.35	NaNO <sub>3</sub> +KNO <sub>3</sub>	72.1	0	3.38	(g) 68
15	—	—	94.44	20.98	NaNO <sub>3</sub>	84.3	0	4.21	87
16	—	—	98.99	39.08	NaNO <sub>3</sub>	75.2	0	3.67	72
17	—	—	39.62	38.70	KNO <sub>3</sub>	55.0	0	6.55	128
18	—	—	66.31	41.60	KNO <sub>3</sub>	65.5	0	4.66	93
✓ 19 (H)	—	—	56.56	—	NaCl+NaNO <sub>3</sub>	100	37.9	5.19	(h) 125
20	—	—	20.15	—	NaCl	100	69.4	7.16	194
21	—	—	39.20	—	NaCl	100	53.1	5.65	150
22	8.39	—	79.20	—	NaNO <sub>3</sub>	100	13.3	5.17	114
23	16.32	—	68.38	—	NaNO <sub>3</sub>	100	25.9	5.12	118
					NaCl+NaNO <sub>3</sub> +				
✓ 24 (K)	23.59	—	63.26	42.55	KNO <sub>3</sub>	73.3	25.8	3.54	(k) 77
25	9.56	—	83.80	44.72	NaCl+KNO <sub>3</sub>	72.8	10.3	3.74	72
✓ 26	23.94	—	61.12	17.77	NaCl+NaNO <sub>3</sub>	86.6	32.0	4.24	97
27	23.70	—	62.92	28.08	NaCl+NaNO <sub>3</sub>	80.4	28.5	3.91	87
✓ 28	27.67	—	44.40	38.57	NaCl+KNO <sub>3</sub>	72.2	34.3	4.06	90
✓ 29	32.58	—	22.87	38.44	NaCl+KNO <sub>3</sub>	67.4	47.7	4.76	107
✓ 30	35.82	5.58	—	27.21	NaCl+KCl	64.1	72.0	5.79	146
31	33.02	10.35	—	16.23	NaCl+KCl	65.3	81.4	6.43	168
32	16.86	19.28	—	28.27	KCl+KNO <sub>3</sub>	34.9	66.2	6.72	134
✓ 33	26.99	10.23	—	34.05	KCl+KNO <sub>3</sub>	49.4	65.1	5.93	140

funden wurde. In der sechsten Spalte sind die Bodenkörper der Lösungen angegeben.

Bei Umrechnung der gefundenen Werte (mit Hilfe des Rechenschiebers) auf die von mir vorgeschlagene Formel 100 m H<sub>2</sub>O x K (100-x) Na y Cl (100-y) NO<sub>3</sub> erhält man die Zahlen, die in den Spalten 7—9







Lösungen untersucht wurden, die gleichzeitig alle vier Ionen in Lösung enthielten und nur ein Salz als Bodenkörper besaßen, mußten die Grenzlösungen zur Aufstellung der Kurven herangezogen werden. Hierbei ist natürlich auch die Krümmung der Kurven nur annähernd richtig. Von den gesättigten Lösungen, die sich aus zweien der vier Salze  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$  bilden, ist in Fig. 2 das Verhalten des Salzpaars  $\text{NaCl}$  —  $\text{KCl}$  noch besonders dargestellt, indem sich der obere Kurvenzug  $AEB$  auf die bisher benutzte Darstellungsform bezieht. In der Figur sind die Versuchsnummern der untersuchten Lösungen eingeschrieben.

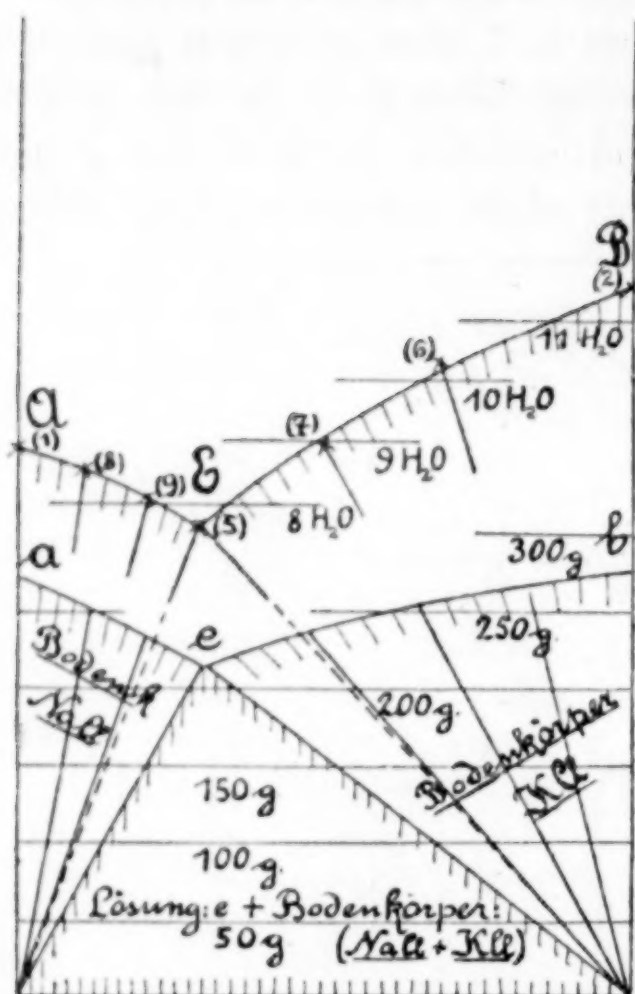


Fig. 2. Doppelte Darstellung der Löslichkeitsverhältnisse d. wässrigen Lösungen von  $\text{NaCl}$  —  $\text{KCl}$  bei  $25^\circ$ . Ordinate: 1) Mole  $\text{H}_2\text{O}$  auf 1 Mol Salzmischung; 2) Gramm Wasser auf 100 g Salzmischung.

Die Beziehung der Darstellung auf bestimmte Formeln hat praktisch naturgemäß gewisse Nachteile, da bei Herstellung der Lösungen stets eine Umrechnung auf Gewichtsverhältnisse erfolgen muß. Um

dieses zu vermeiden und sofort bei Anwendung einer auf Pauspapier gezeichneten Figur die Gewichtsmengen angeben zu können, die zur Herstellung der Lösungen benutzt werden müssen, dient folgende Darstellung. Vorweg ist zu bemerken, daß man bei Aufstellung der Sättigungsfigur reziproker Salzpaare unbedingt auf die Molekulargewichte Rücksicht nehmen muß, wenn man eindeutige Figuren erhalten will. Wollte man z. B. das Quadrat in zwei Dreiecke zerlegen und jedes der beiden Dreiecke auf Gewichtsprozente beziehen, wie dieses bei ternären Mischungen auch neben der Darstellung nach Molekülprozenten üblich ist, so könnte man zwar zwei dreiseitige Prismen konstruieren, die die Sättigungsverhältnisse in Gewichtsprozenten angeben. Diese beiden würden aber aneinandergelegt keine kontinuierlichen Flächen für die berührenden Sättigungsflächen ergeben, sondern sich in einem scharfen Knick in der Dia-

gonale treffen, während die angegebene Darstellungsform zu kontinuierlicher Sättigungsfläche führt, wie solche z. B. Fig. 1 angibt. Auch der Versuch bei Benutzung der älteren Darstellungsform — mit Hilfe von vier Achsen, wobei jede mit den beiden benachbarten einen Winkel von  $60^\circ$  einschließt — Gewichtsverhältnisse statt Molekularverhältnisse zu benutzen, zerlegt die Sättigungsflächen, die sonst kontinuierlich sind in zwei, die in einem scharfen Knick aneinanderstoßen.<sup>1</sup> Besonders bei Lösungen reziproker Salzpaare, die Doppelsalze als Bodenkörper enthalten, muß eine derartige Darstellungsform unklare Sättigungsbilder ergeben.

## II. Die Beziehungen von Gewichtsprozenten zu Molekülprozenten.

Um graphische Beziehungen zwischen Gewichts- und Molekülprozenten bei Mehrstoffsystemen zu erhalten, muß man zunächst auf die bekannten Darstellungen bei Zweistoffsystemen zurückgehen.

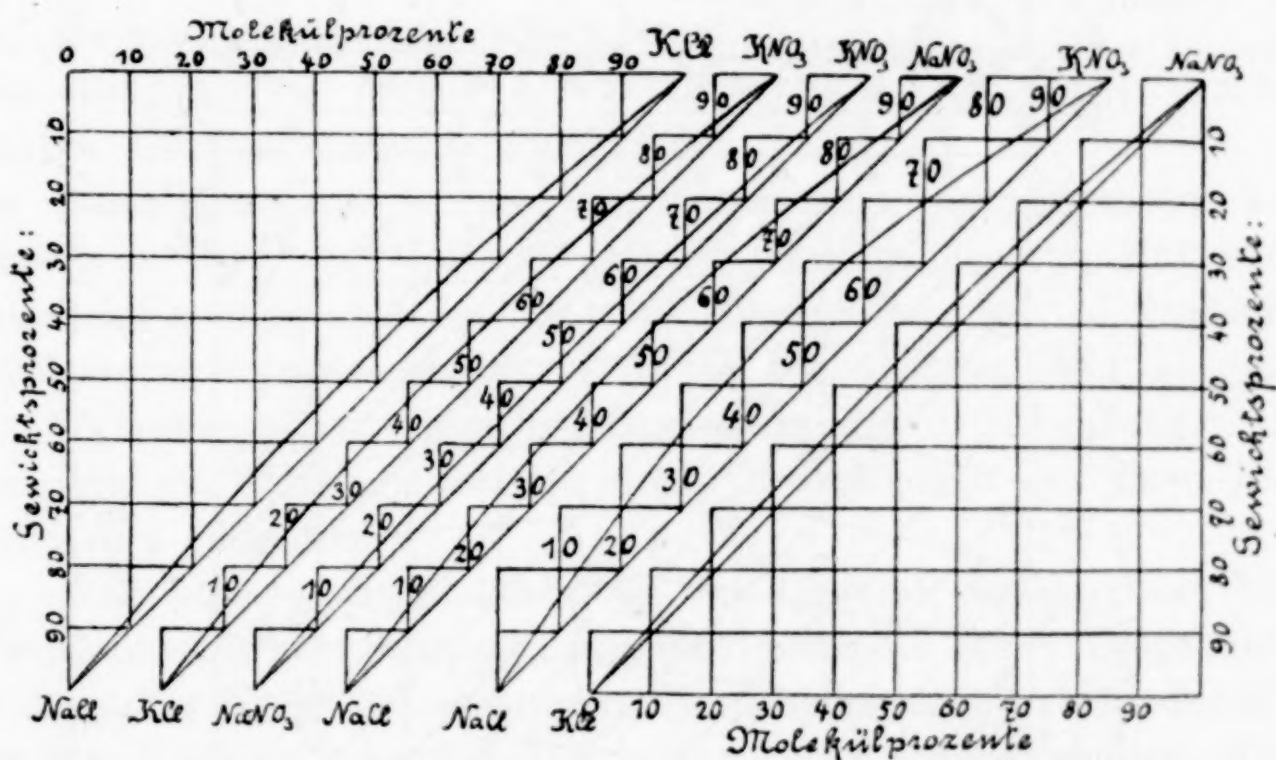


Fig. 3. Die Beziehungen zwischen Gewichts- und Molekülprozenten der Salzmischungen: 1) NaCl—KCl; 2) KCl—KNO<sub>3</sub>; 3) NaNO<sub>3</sub>—KNO<sub>3</sub>; 4) NaCl—NaNO<sub>3</sub>; 5) NaCl—KNO<sub>3</sub>; 6) KCl—NaNO<sub>3</sub>.

Die Fig. 3 gibt für die sechs binären Salzkombinationen: 1) NaCl—KCl, 2) KCl—KNO<sub>3</sub>, 3) NaNO<sub>3</sub>—KNO<sub>3</sub>, 4) NaCl—NaNO<sub>3</sub>, 5) NaCl—KNO<sub>3</sub>, 6) KCl—NaNO<sub>3</sub>, die Beziehungen zwischen Gewichts- und Molekülprozenten wieder. Die wagerechten Linien geben die Molekülprozent, die senkrechten die Gewichtsprozent. Die Durch-

<sup>1</sup> Vgl. E. JÄNECKE, *Zeitschr. angew. Chem.* 20 (1907), 1559.



schnittpunkte derselben mit den nach oben gekrümmten Kurven geben unmittelbar für die verschiedenen Punkte die Beziehungen

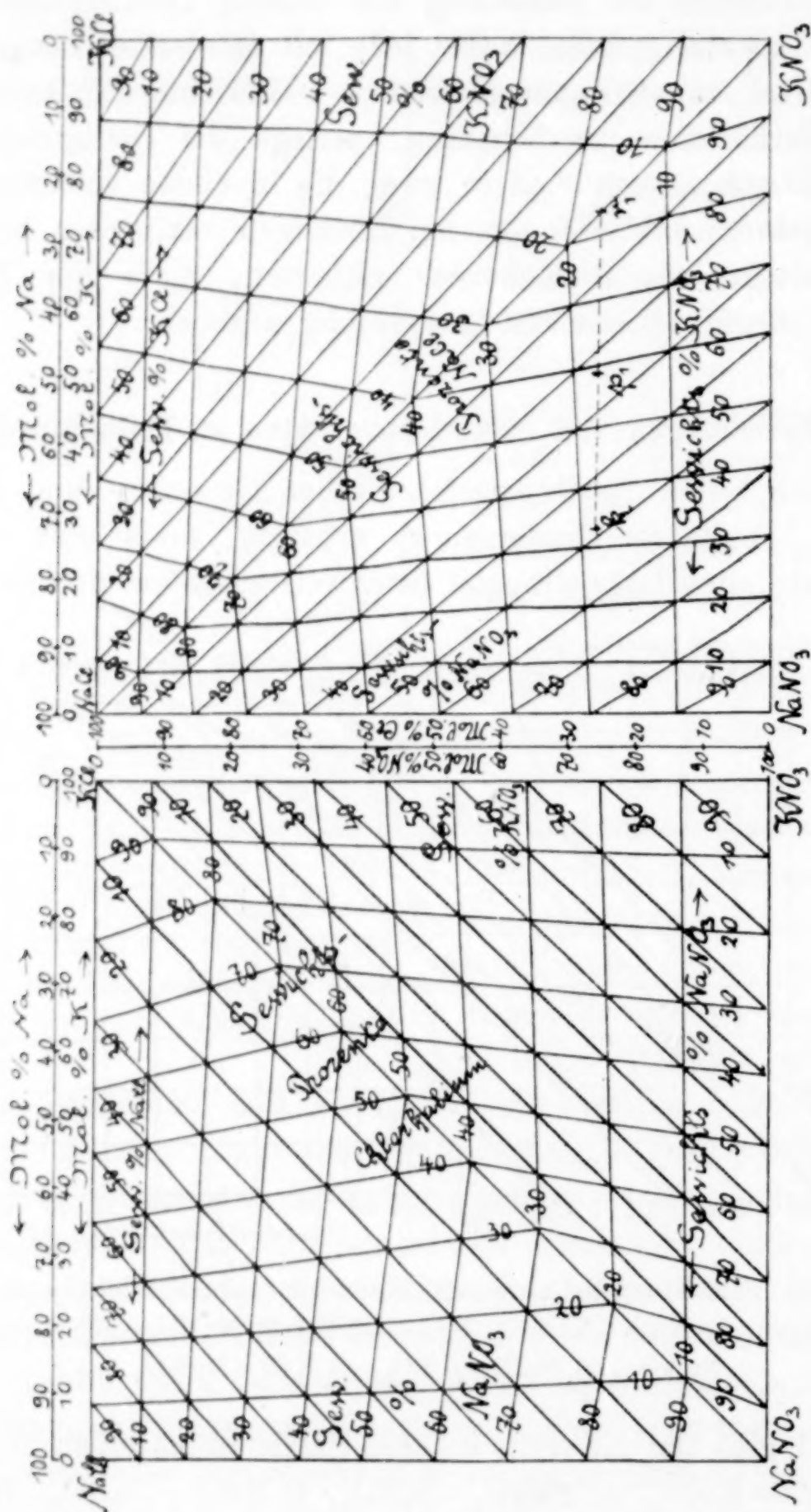


Fig. 4.

Fig. 5.

Die Beziehungen zwischen Gewichts- und Molekülprozenten der Salzmischungen (Na, K)(Cl, NO<sub>3</sub>).

von Gewichts- zu Molekülprozenten an. Um diese Kurven (Hyperbel-  
äste) zu zeichnen, genügt in den meisten Fällen — bei nicht zu  
großer Differenz der Molekulargewichte — die Bestimmung von vier  
Punkten, welche mit den beiden Endpunkten sechs Punkte für die



zu zeichnende Kurve ergeben. Für die Festlegung der vier Punkte hat man nur zwei Rechnungen nötig, nämlich die Berechnung der Gewichtsverhältnisse:  $\frac{A}{B}$  und  $\frac{3A}{B}$ , wenn  $A$  und  $B$  die Molekulargewichte sind, wegen der Symmetrie der Kurve hat man dann sofort vier statt zwei Punkte. Will man diese Darstellung auf ternäre Systeme übertragen, so lassen sich zunächst auf den Dreiecksseiten die Gewichtsprocente auftragen. Im Innern des Dreiecks lassen sich ebenfalls für alle Punkte in bezug auf das gegebene Dreieck die Gewichtsprocente angeben. Bei Verbindung aller Punkte gleichen Prozentgehaltes erhält man so Kurven, die das Dreieck, entsprechend den drei Bestandteilen, dreifach überdecken. Eine einfache mathematische Überlegung zeigt, daß diese Kurven gerade Linien sein müssen. Überhaupt machte alle Geraden der Darstellungsweise nach Gewichtsprozenten werden wieder zu solchen in der nach Molekularprocente und umgekehrt. Hat man daher auf zwei Kanten den für einen Bestandteil gleichen Prozentgehalt vermerkt, wie man ihn z. B. aus Fig. 3 finden kann, so gibt die Verbindungslinie dieser beiden Punkte **alle** die Mischungen in den ternären Systemen an, die diesen Prozentgehalt des einen Bestandteiles enthalten.

Wie früher gezeigt läßt sich das Quadrat, welches alle Mischungen reziproker Salzpaare darstellt, durch die beiden Diagonalen in doppelter Weise in zwei ternäre Systeme zerlegen. Auf jedes der ternären Systeme läßt sich dann obige Überlegung anwenden. Die Figg. 4 und 5 zeigen dieses für die Salzmischungen (Na, K) (Cl, NO<sub>3</sub>). In Fig. 4 ist die Diagonale NaNO<sub>3</sub>—KCl gezogen. Die Zusammensetzung sämtlicher Mischungen ist dann in der gezeichneten Art auf diese beiden Salze, gemischt mit NaCl oder KNO<sub>3</sub>, bezogen. Ebenso beziehen sich in Fig. 5 sämtliche Mischungen auf die beiden Salze NaCl, KNO<sub>3</sub>, gemischt mit NaNO<sub>3</sub> oder KCl. Aus der Fig. 3 sind die Figg. 4 und 5 leicht zu konstruieren. Zeichnet man diese beiden in gleicher Gröfse wie Fig. 1 auf Pauspapier, so kann man leicht die Gewichtsverhältnisse irgendwelcher bestimmter Salzmischungen, die sich auf Fig. 1 beziehen, angeben.

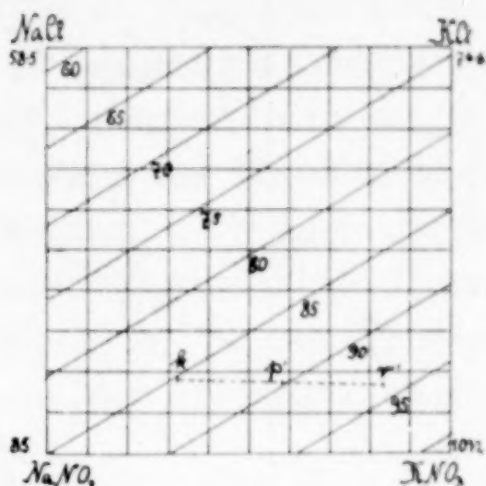


Fig. 6. Molekulargewichte d. Mischungen von der Formel:  $x K (1-x) Na y Cl (1-y) NO_3$ .

Bei Benutzung dieser Figur und der beiden 4 und 5 ergibt sich aber noch eine Schwierigkeit in bezug auf den Wassergehalt. Diese läßt sich folgendermaßen beseitigen. Die Fig. 1 ist konstruiert unter Benutzung der Formel  $100 m \text{ H}_2\text{O} \cdot x \text{ Na} (100-x) \text{ K} y \text{ Cl} (100-y) \text{ NO}_3$ . Die Zahl  $m$  bezieht sich also auf Salzmengen, die zusammen

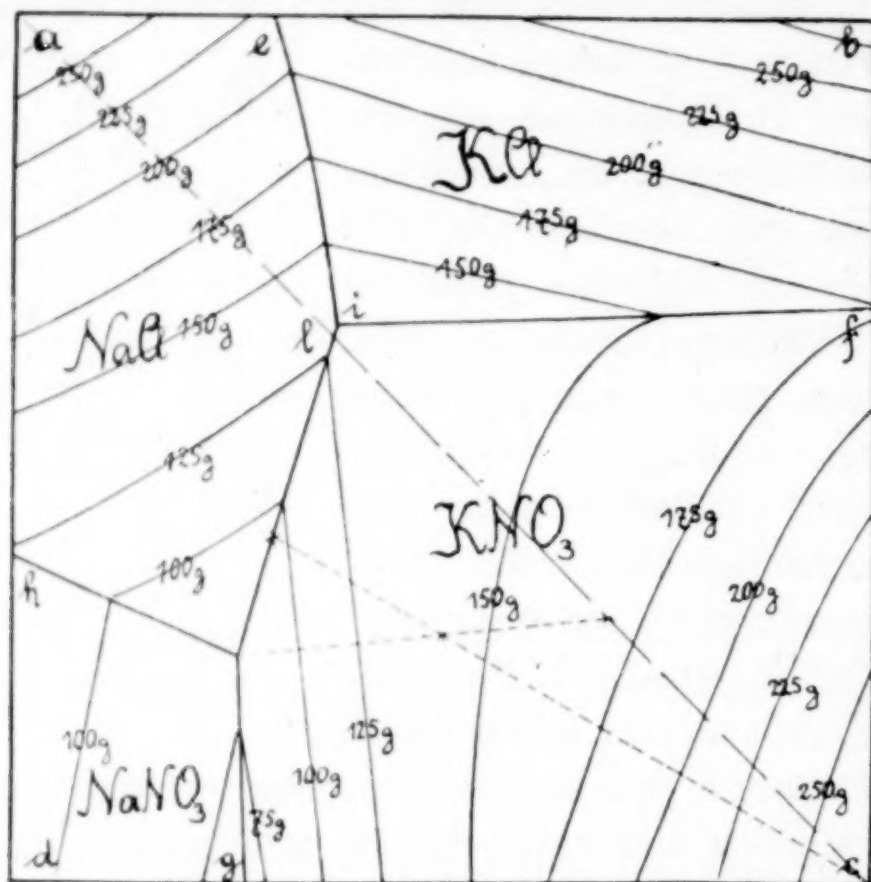


Fig. 7. Löslichkeitsverhältnisse der Salzmischungen (Na, K) (Cl, NO<sub>3</sub>) in Wasser bei 25°. Wassergehalt bezogen auf 100 g Salzmischung.

stets ein Grammolekül ergeben. Die Gewichtsmenge eines Grammoleküls schwankt aber je nach Art desselben. So zeigt z. B. Fig. 6 das Molekulargewicht berechnet nach der Formel  $x \text{ K} (1-x) \text{ Na} y \text{ Cl} (1-y) \text{ NO}_3$ . Bei alleiniger Benutzung der Figg. 1, 4 und 5 müßte also für jede Lösung noch eine Umrechnung vorgenommen werden, um den Wassergehalt derselben zu bestimmen. Dieses wird vermieden bei Benutzung von Fig. 7 an Stelle von Fig. 1. Die Figur wurde erhalten, indem für die untersuchten Lösungen der Wassergehalt berechnet wurde, der auf 100 g Salzmischung kommt. Die so berechneten Zahlen (mittels Rechenschieber) sind in der Kolumne 10 der Tabelle 1 angegeben. Aus diesen lassen sich nun in ähnlicher Art wie für die Zahl  $m$ , die Kurven gleichen Wassergehaltes durch Interpolation bestimmen. In Fig. 7 sind diese Zahlen vermerkt. Ebenfalls sind in den unteren Kurven der Fig. 2 die Werte des Wassergehaltes graphisch aufgetragen (*a e b.*) Man sieht, daß diese Kurven und die für  $m$  einander ziemlich ähnlich sind.



Die Verschiedenheit ist um so größer, je stärker die Molekulargewichte der Salze voneinander abweichen (vgl. Fig. 6). Die Angabe des Wassergehaltes in den Figuren durch Beziehung auf 100 g Gesamtsalzmischung ist vollständig unabhängig von irgendeiner Formel und besitzt dadurch Vorzüge vor der mittels *m*. Unter der Voraussetzung, daß das genaue Sättigungsbild bekannt ist, erleichtert sich sehr die Analyse einer bestimmten gesättigten Lösung. Weiß man z. B. daß eine bestimmte bei 25° gesättigte Lösung sich aus drei bestimmten Salzen herstellen läßt, so kann man aus der Bestimmung der Menge nur eines dieser Salze und des Wassergehaltes die Zusammensetzung dieser Lösung bestimmen. Die Lage der betreffenden Lösung wird alsdann gefunden als Schnittpunkt der Kurve des gefundenen Wassergehaltes und der Geraden, die den Prozentgehalt des analytisch bestimmten (nach einer der Figuren 4 oder 5) Salzes darstellt.

In vielen Fällen der Praxis wird es nicht nötig sein, beide Figg. 4 und 5 zu konstruieren, sondern genügt eine derselben, so daß für die praktische Benutzung außer dieser nur noch die Figg. 1 und 7 nötig sind. Da bei Herstellung von Konversionsalpeter mit anderen Temperaturen als 25° gearbeitet wird, müßte für diese Temperaturen das der Fig. 7 entsprechende Diagramm ausgearbeitet werden. Kennt man noch die Einflüsse, welche die Zeit auf die Einstellung der Sättigungsverhältnisse hat und berücksichtigt man, daß in der Praxis die völlige Entfernung von Mutterlauge aus gewonnenen Kristallen unmöglich ist, so muß die Benutzung derartiger Diagramme für den Betrieb wichtige Unterlagen geben.

Bei der Berechnung spielt dann das Schwerpunktsprinzip eine große Rolle, welches ohne Rechnung, nur durch Messung bestimmter Strecken erlaubt die Gewichtsmengen ausfallender Salze zu berechnen, wenn z. B. beim Abkühlen einer bei höherer Temperatur gesättigten Lösung ein bestimmtes Salz ausfällt, indem die Lösung hierbei ihre Zusammensetzung änderte, oder indem durch isothermes Verdunsten ein Salz zur Ausscheidung kommt.

An einem Beispiel soll dieses auseinandergesetzt werden. Es soll berechnet werden, wieviel Wasser verdunsten muß und wieviel Salze sich ausscheiden, wenn aus einer Lösung (*p*) der Fig. 1 die Lösung (*K*) bei isothermen Verdunsten wird. Lösung (*p*) soll die Salze nach der Zusammensetzung 0.5 K 0.5 Na 0.25 Cl 0.75 NO<sub>3</sub> gelöst enthalten. Bezeichnen die Buchstaben gleich die Zusammensetzung der gesättigten Lösung nach der benutzten Formel, bzw.



der anderen Art der Darstellung (100 g Salze gelöst in  $x$  g Wasser), so würde sich durch Abmessung der Strecken  $Kp$ ,  $pr$ ,  $rs$  und  $rc$  in einer Gleichung die Mengenverhältnisse beim Durchlaufen der Lösung  $p$  bis  $g$  und von hier nach  $K$  berechnen lassen. Ausser diesen Längen müßten aber immer noch die Molekulargewichte in Rücksicht gezogen werden. Überträgt man nun die Punkte  $p$ ,  $K$ ,  $r$  auf Fig. 7, 5 und 6 (in dieser Reihenfolge), so kann man direkt ohne Benutzung der Molekulargewichte die Gleichung durch die Abmessung von  $kp'$ ,  $kr'$  und  $p'r'$  aus Fig. 6 aufstellen. Man findet z. B.  $kr' = 49$  mm,  $kp' = 23$  mm,  $p'r' = 26$  mm. Dann ist:

$$(1) \quad (p') = \frac{26}{49}(k) + \frac{23}{49}(r') + x \text{ g Wasser}$$

$$(2) \quad (r') = \frac{17}{100}(a) + \frac{83}{100}(c)$$

$$(p') = \frac{26}{49}(k) + \frac{23}{49} \cdot \frac{17}{100}(a) + \frac{23}{49} \cdot \frac{83}{100}(c) + x \text{ g Wasser oder:}$$

$$(p') = 0.53(k) + 0.08(a) + 0.39(c) + x \text{ g Wasser.}$$

Setzt man hier 100 g NaCl für  $(a)$ , 100 g KNO<sub>3</sub> für  $(c)$  und für  $(p')$  und  $(k)$  die Werte aus den Figg. 7 und 5, so ist  $(p') = 138$  g Wasser + 17½ g Natriumchlorid + 56½ g Kaliumnitrat + 26 g Natriumnitrat und  $(k) = 77$  g Wasser + 18 g Natriumchlorid + 33 g Kaliumnitrat + 49 g Natriumnitrat und es berechnet sich  $x$  g Wasser zu 96.4 g. Die Gleichung heisst dann bei Beibehaltung von  $(p')$  und  $(k)$ :

$$(p') = 0.53(k) + 8 \text{ g Natriumchlorid} + 39 \text{ g Kaliumnitrat} + 96.4 \text{ g Wasser.}$$

Man hat das Resultat also gleich nach Gewicht angegeben. Ein Vergleich der einzelnen Salzmengen auf beiden Seiten zeigt genügende Übereinstimmung. Der geringe Fehler ist auf die Ungenauigkeit beim Abmessen und auf die Interpolation des Wassergehaltes zurückzuführen.

### III. Die gesättigten Lösungen von (Na<sub>2</sub>, K<sub>3</sub>) (CO<sub>3</sub>, [NO<sub>3</sub>]<sub>2</sub>) bei 10 und 24.2°.

Von KREMANN und ŽITEK wurde eingehend die Bildung von Konversionssalpeter aus Natronsalpeter und Pottasche vom Standpunkt der Phasenlehre aus untersucht. In der Tabelle 2 sind die umgerechneten Zahlen der von ihnen gefundenen Werte angegeben.

Die verschiedenen Kolonnen geben in ähnlicher Weise wie Tabelle 1 die Zahlen an, welche zur Konstruktion der auf die Sättigungsverhältnisse bezüglichen Figuren erforderlich sind. Die Figg. 8—16 zeigen alsdann für diese Lösungen das Gleiche wie die Figg. 1—7

Tabelle 2.

Die gesättigten Lösungen  $(\text{Na}_2, \text{K}_2) - (\text{CO}_3, [\text{NO}_3]_2)$  bei  $24.2^\circ$  nach den Untersuchungen von KREMANN und ŽITEK umgerechnet auf die Formel:

$$m \text{ H}_2\text{O} \frac{a}{100} \text{Na}_2 \frac{100-a}{100} \text{K}_2 \frac{b}{100} \text{CO}_3 \frac{100-b}{100} (\text{NO}_3)_2.$$

Nr.	$a \text{ Na}_2$	$b \text{ CO}_3$	Bodenkörper	$m$	g Wasser auf 100 g Salz
4	100	—	$\text{NaNO}_3$	10.6	109
37	100	10.2	$\text{NaNO}_3$	10.1	112
34	100	35.7	$\text{NaNO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	9.7	119
52	100	42.1	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	10.1	130
5	100	47.9	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	10.7	138
1	100	100	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	20.7	351
45	89.6	0	$\text{NaNO}_3$	9.5	97
38	73.6	0	$\text{NaCO}_3 + \text{KNO}_3$	6.8	69
32	72.9	0	$\text{KNO}_3$	7.2	74
46	51.4	0	$\text{KNO}_3$	14.0	140
7	0	0	$\text{KNO}_3$	29.9	265
42	0	40.1	$\text{KNO}_3$	23.7	241
15	0	76	$\text{KNO}_3$	15.8	196
27	0	79.3	$\text{KNO}_3$	16.4	196
24	0	93.3	$\text{KNO}_3$	10.4	131
6	0	98.1	$\text{KNO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$	6.8	88
19	75.4	100	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	12.5	198
56	68	100	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	10.8	165
51	66	100	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{NaKCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	10.7	165
53	60.4	100	$\text{NaKCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	10.9	163
21	50.8	100	$\text{NaKCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	10.9	161
14	34.6	100	$\text{NaKCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	10.5	149
23	15.5	100	$\text{NaKCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	7.0	95
49	14.6	100	$\text{NaKCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	6.7	89
55	12.1	100	$\text{NaKCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{CO}_3$	6.3	84
9	10.4	100	$\text{K}_2\text{CO}_3$	6.4	85
20	3.1	100	$\text{K}_2\text{CO}_3$	6.7	88
3	0	100	$\text{K}_2\text{CO}_3$	6.8	89
P <sub>1</sub>	81.7	26.4	$\text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	7.3	89
17	80.1	23	$\text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3$	7.4	82
P <sub>2</sub>	73.4	73.4	$\text{KNO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NaKCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	11.6	164
P <sub>3</sub>	8.9	99.1	$\text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3 + \text{NaKCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	6.8	89
0	83	51.7	$\text{KNO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	8.1	157



Tabelle 2 (Fortsetzung).

Dasselbe bei 10°.

Nr.	a Na <sub>2</sub>	b CO <sub>3</sub>	Bodenkörper	m	g Wasser auf 100 g Salz
29	100	100	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ·10 H <sub>2</sub> O	49.2	833
32 <sup>II</sup>	7.1	100	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + NaKCO <sub>3</sub> ·3 H <sub>2</sub> O	6.8	90
—	0	100	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	7.1	92
—	100	0	NaNO <sub>3</sub>	11.8	124
—	0	0	KNO <sub>3</sub>	37.1	478
30	76.6	0	KNO <sub>3</sub> + NaNO <sub>3</sub>	8.6	87
35	100	16.5	NaNO <sub>3</sub> + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	11.1	126
31	0	83.4	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + KNO <sub>3</sub>	7.0	91
33 <sup>II</sup>	39.4	100	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ·10 H <sub>2</sub> O + NaKCO <sub>3</sub> ·3 H <sub>2</sub> O	13.2	188
26 <sup>II</sup>	22	100	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ·10 H <sub>2</sub> O + NaKCO <sub>3</sub> ·3 H <sub>2</sub> O	12	164
27 <sup>a</sup>	82.7	10	NaNO <sub>3</sub> + KNO <sub>3</sub> + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ·10 H <sub>2</sub> O	9	91
44	64.4	70.1	KNO <sub>3</sub> + NaKCO <sub>3</sub> ·3 H <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ·10 H <sub>2</sub> O	24	311
24	6.3	99.1	KNO <sub>3</sub> + K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ·10 H <sub>2</sub> O	7	92

für das System (Na, K) (Cl, NO<sub>3</sub>). Zunächst läßt sich leicht eine Figur konstruieren, ähnlich Fig. 3, welche graphisch die Beziehungen zwischen Gewichts- und Molekülprozenten in den binären Systemen, die sich aus den Salzmischungen (Na<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>) (CO<sub>3</sub>, [NO<sub>3</sub>]<sub>2</sub>) bilden lassen,

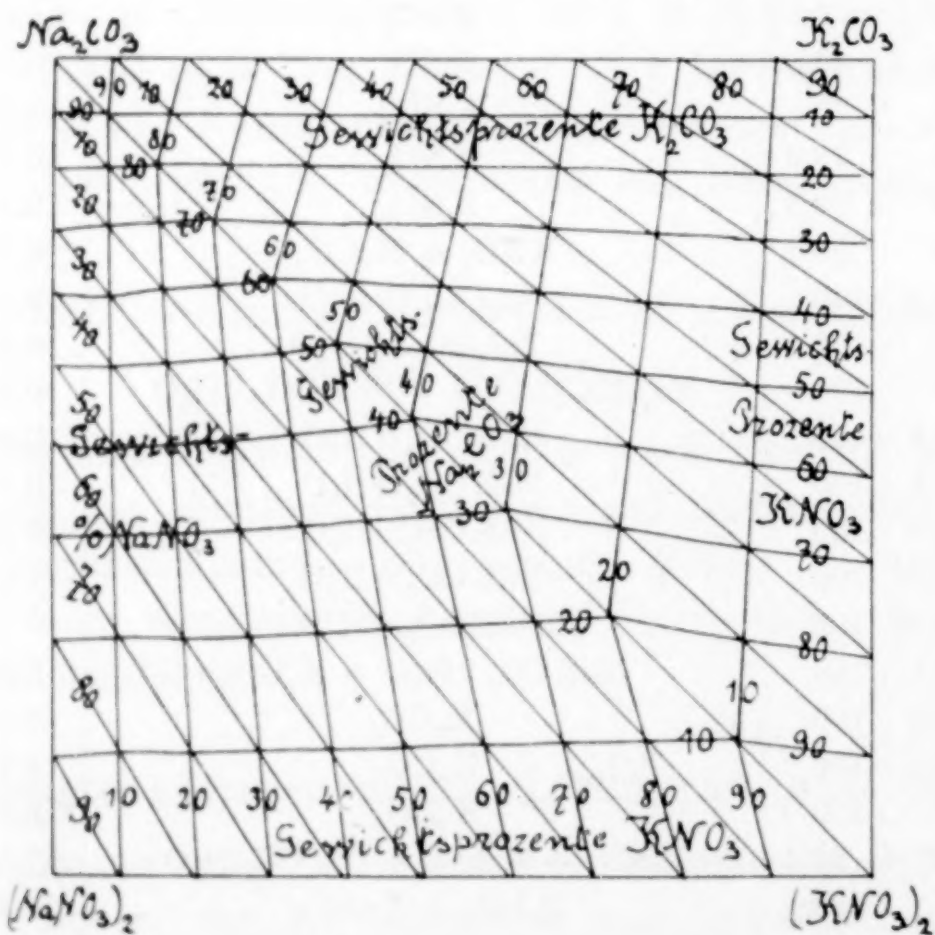


Fig. 8. Die Beziehungen zwischen Gewichts- und Molekülprozenten der Salzmischungen (Na<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>) (CO<sub>3</sub>, [NO<sub>3</sub>]<sub>2</sub>).

wiedergibt. An der Krümmung der Kurven läßt sich hierin die Verschiedenheit in den Molekulargewichten erkennen, wobei die stärkste Krümmung sich auf die Kurve  $\text{Na}_2\text{CO}_3 - (\text{NaNO}_3)_2$  beziehen würde. Die Fig. 8 gibt alsdann die Geraden an, die sich auf die Gewichtsprozentbeziehung beziehen, indem in dem Quadrate die Diagonale  $(\text{NaNO}_3)_2 - \text{K}_2\text{CO}_3$  gezogen ist. Eine ähnliche Figur erzielte

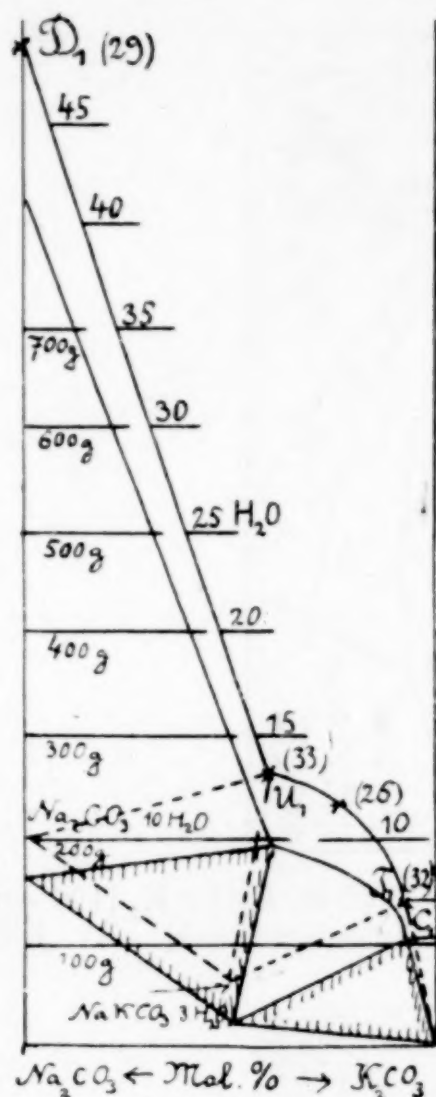


Fig. 9. Doppelte Darstellung d. Löslichkeitsverhältnisse d. wässrigen Lösungen von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ — $\text{K}_2\text{CO}_3$  bei  $10^\circ$ . Ordinate: 1) Mole  $\text{H}_2\text{O}$  auf 1 Mol Salzmischung; 2) Gramm Wasser auf 100 g Salzmischung.

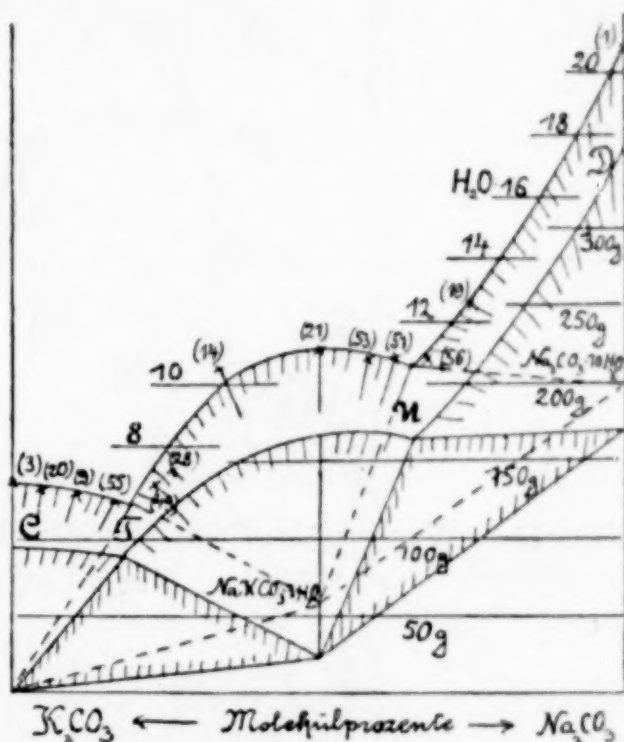


Fig. 10. Doppelte Darstellung der Löslichkeitsverhältnisse der wässrigen Lösungen von  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--K}_2\text{CO}_3$  bei  $24.2^\circ$ . Ordinate: 1) Mole  $\text{H}_2\text{O}$  auf 1 Mol Salzmischung; 2) Gramm Wasser auf 100 g Salzmischung.

man, wenn die Diagonale  $\text{Na}_2\text{CO}_3 - (\text{KNO}_3)_2$  gezogen würde. In den Figg. 9 u. 10 sind dann die Sättigungsverhältnisse der Grenzlösungen  $\text{K}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3$  bei 10 und  $24.2^\circ$  graphisch dargestellt. Die oberen Kurvenzüge gelten für die Zahl  $m$ , während die anderen den Wassergehalt in Gramm auf 100 g Salzmischung angeben. Aus Fig. 9 ersieht man, daß bei  $10^\circ$  das Doppelsalz  $\text{NaKCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  keine kongruent gesättigte Lösung bildet, während bei  $24.2^\circ$ , wie Fig. 10 zeigt, eine solche vorhanden ist. Im Gegensatz zu der früheren Fig. 2 liegen bei den Figg. 9 und 10 nicht die Punkte, welche die reinen Salze darstellen, sämtlich auf der Grundlinie, sondern ihrem Wassergehalt



entsprechend höher: Bei der Darstellung in bezug auf  $m\text{H}_2\text{O}$  für  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , bei  $10\text{H}_2\text{O}$ , bei  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , bei  $7\text{H}_2\text{O}$  und für Löslichkeitsverhältnisse der Salzmischungen  $(\text{Na}_2, \text{K}_2)(\text{CO}_3, [\text{NO}_3]_2)$  bei  $10^\circ$ .

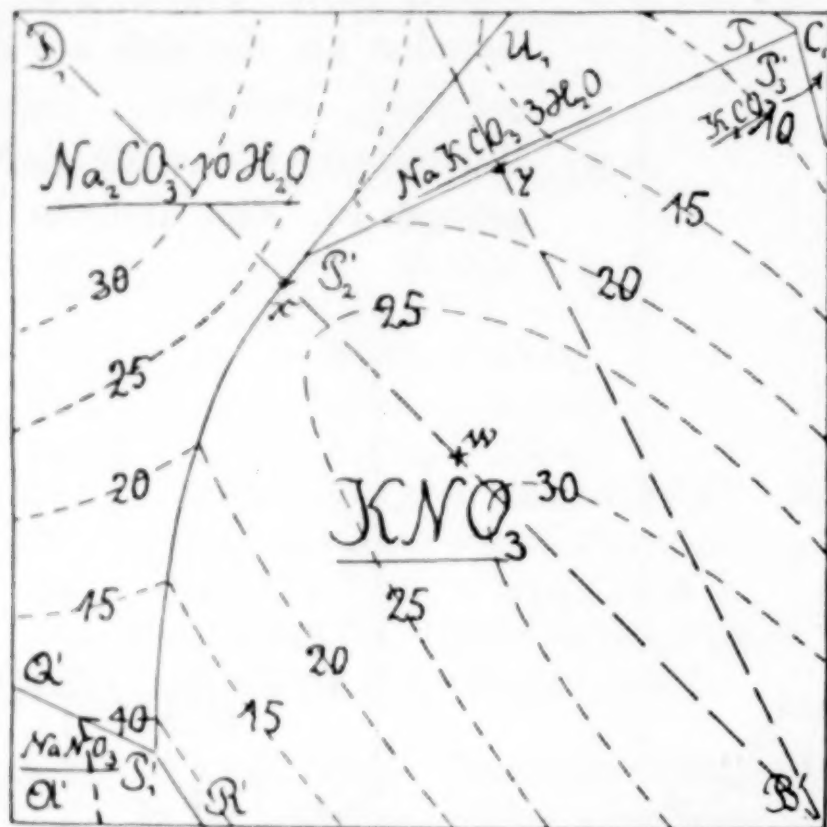


Fig. 11. Wassergehalt ( $m$ ) bezogen auf die Formel:  $100 m \text{H}_2\text{O} \times \text{K}_2 (100 - x) \text{Na}_2 y \text{CO}_3 (100 - y) (\text{NO}_3)_2$ .

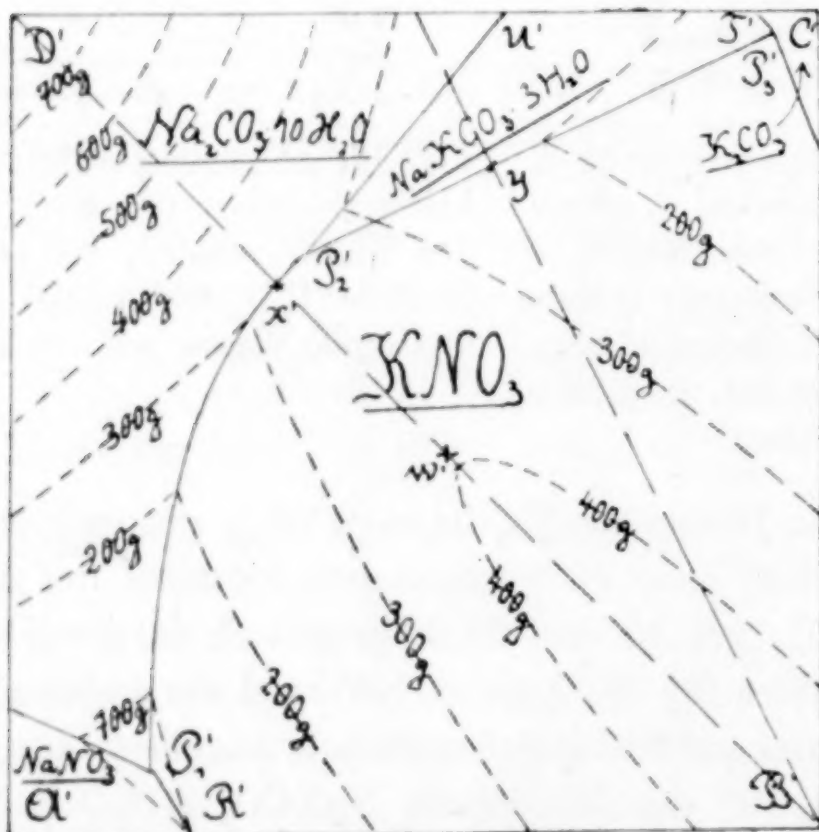


Fig. 12. Wassergehalt bezogen auf 100 g Salzmischung.

$\text{NaKCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  bei  $3\text{H}_2\text{O}$ . Umgerechnet auf 100 g der Anhydride erhält man 170 g Wasser für die Formel  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ; 119 g Wasser für  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  und 22 g Wasser für  $\text{NaKCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

Die Figg. 11 und 12 zeigen die Sättigungsbilder der reziproken Salzpaare bei 10°. Die drei Lösungen  $P_1$ ,  $P_2$  und  $P_3$ , die mit drei Löslichkeitsverhältnisse der Salzmischungen  $(Na_2, K_2)(CO_3, [NO_3]_2)$  in Wasser bei 24.2°.

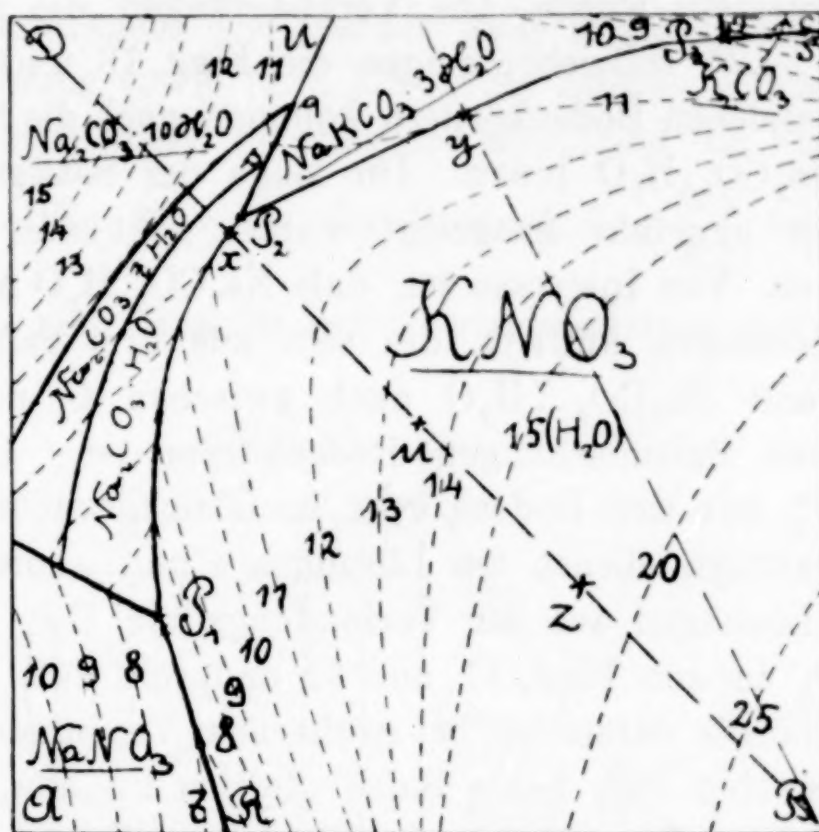


Fig. 13. Wassergehalt ( $m$ ) bezogen auf die Formel:  $100 m H_2O \times K_2 (100 - x) Na_2 y CO_3 (100 - y) (NO_3)_2$ .

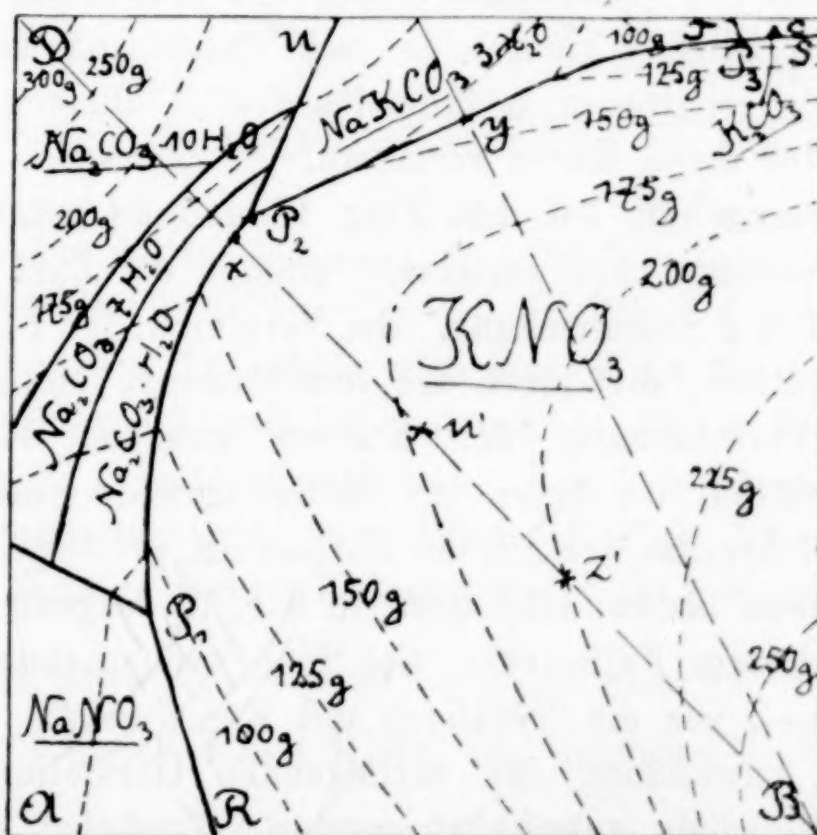


Fig. 14. Wassergehalt bezogen auf 100 g Salzmischung.

Bodenkörpern im Gleichgewicht sind, stellen kongruent gesättigte Lösungen dar. Ebenso sind  $x$  und  $y$  zwei kongruent gesättigte Lösungen,



die im Gleichgewicht mit zwei Bodenkörpern sind. In Fig. 11 ist der Wassergehalt durch die Zahl  $m$   $H_2O$  wiedergegeben, wie er aus den gefundenen Zahlen sich für das ganze Quadrat interpolieren läßt, während für Fig. 12 der Wassergehalt in Gramm auf 100 g Salzmischung dargestellt wurde. Die Veränderungen, die sich beim Erwärmen auf  $24.2^\circ$  vollzieht, zeigen die Figg. 13 und 14. Zu den bei  $10^\circ$  vorhandenen Bodenkörpern kommen noch die Salze  $Na_2CO_3 \cdot 7H_2O$  und  $Na_2CO_3 \cdot H_2O$  hinzu. Die Lage der Sättigungsfelder für diese, wie sie ungefähr festgelegt wurde, geht aus den Figuren deutlich hervor. Von Interesse ist, daß  $Na_2CO_3 \cdot H_2O$  nur als Bodenkörper von Lösungen auftritt, die sich aus drei Salzen herstellen lassen, während  $Na_2CO_3 \cdot 7H_2O$  auch zwischen  $Q_1$  und  $Q_2$  in Lösungen binärer Salzmischungen Bodenkörper ist. Die Lösungen  $P_1$ ,  $P_2$  und  $P_3$  mit drei Bodenkörper im Gleichgewichte sind wieder kongruent gesättigt, ebenso die Lösungen  $x$  und  $y$  mit zwei Bodenkörper. Die Lösungen auf der Verbindungslinie  $UP_2$  unterscheiden sich von  $UP_2'$  in den Figg. 11 und 12 dadurch, daß sie kongruent gesättigte Lösungen darstellen, bei isothermen Verdunsten von Wasser (bei  $24.2^\circ$ ) scheiden sich beide Salze gleichzeitig aus, während bei  $UP_2'$  (in den Figg. 11 und 12) ein isothermes Verdunsten (bei  $10^\circ$ ) eine Verringerung des einen Bodenkörpers  $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$  auf Kosten des anderen verursacht. Nach der vorhandenen Menge des Salzes  $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$  richtet es sich daher, ob bei isothermen Verdunsten die erhaltenen Lösungen auf  $UP_2'$  bleiben und sich bis  $P_2'$  ändern oder diese Kurve verlassen.

Der Wassergehalt bei den Figg. 13 und 14 ist wieder in der auseinandergesetzten Art vermerkt, einmal als Zahl  $m$ , dann als Gramm auf 100 g Salzmischung. Bei Vergleich der Figg. 13 und 14 sieht man deutlich, die durch die verschiedenen Molekulargewichte verursachte Verschiebung der Kurven gleichen Wassergehaltes. Besonders deutlich ist dieses im Sättigungsfelde von  $KNO_3$ . Die Molekulargewichte, die sich aus der Formel  $xK_2y(1-x)Na_2yCO_3(1-y)(NO_3)_2$  berechnen lassen, sind noch in Fig. 15 dargestellt. Dieselben weichen in diesem Falle sehr viel mehr voneinander ab als im vorigen Beispiel, wie ein Vergleich mit Fig. 6 zeigt.

Um die Anwendung der vorliegenden Darstellung zu zeigen, sollen zwei Beispiele ausgeführt werden. Zunächst soll berechnet werden, was aus einer bei  $24.2^\circ$  gesättigten Lösung ( $x$ ) bzw. ( $x'$ ) wird (Figg. 13 und 14), wenn dieselbe auf  $10^\circ$  abgekühlt wird. Der Untersuchung zugrunde zu legen ist Fig. 11, welche die Sättigungs-

verhältnisse bei  $10^{\circ}$  bezogen auf die Formel angibt. Da ( $z$ ) auf der Diagonale  $\text{Na}_2\text{CO}_3 - (\text{KNO}_3)_2$  liegt, ist in Fig. 16 das Sättigungsbild gezeichnet, wie es der Durchschnitt einer räumlichen, auf Fig. 11 bezüglichen Figur ergibt. Der Punkt ( $z$ ), wie in Fig. 11 ergibt, ist in Fig. 16 eingetragen. Die Gerade  $bxw$  zeigt, daß aus Lösung ( $z$ ) unter Ausscheidung von ( $b$ ) (d. i.  $\text{KNO}_3$ ) die Lösung ( $w$ ) wird. Um gleich die Gewichtsverhältnisse zu erhalten, muß man die Figg. 8, 12 und 14 benutzen. Fig. 8 ergibt die Proportionen  $\frac{wx}{wb}$  und  $\frac{bx}{wb}$  zu  $\frac{13}{33}$  und  $\frac{20}{33}$ , wenn man die für die Gewichtsprocente geltenden Werte

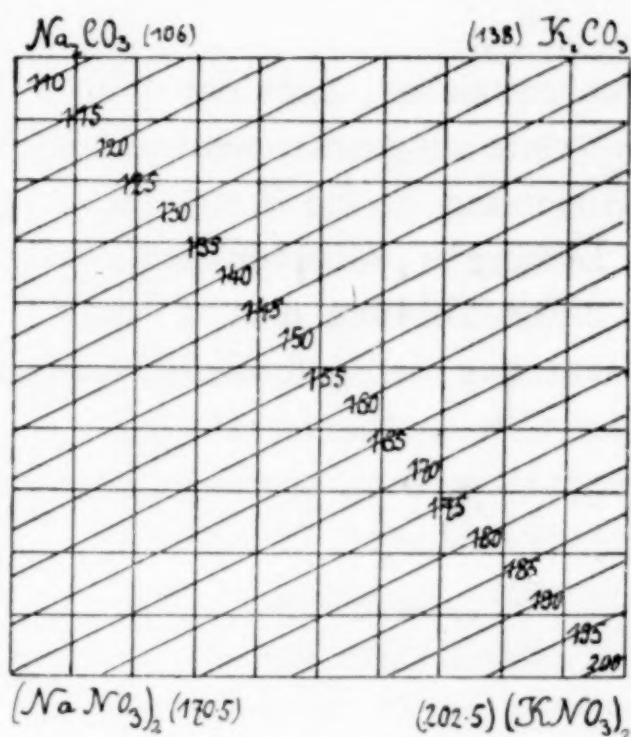


Fig. 15.  
„Molekulargewicht“ der Mischungen  
 $x \text{K}_2(1-x) \text{Na}_2 y \text{CO}_3 (1-y) [\text{NO}_3]_2$ .

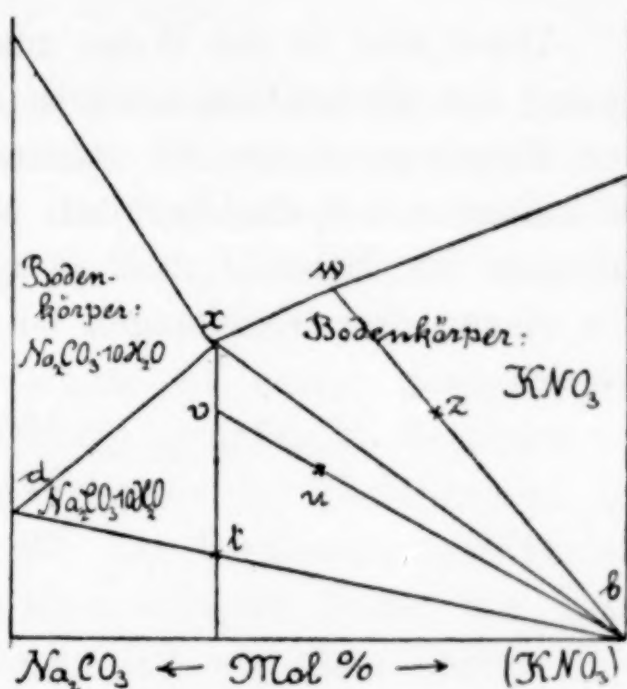


Fig. 16.  
Löslichkeit bei  $10^{\circ}$   
(vgl. Fig. 11).

interpoliert. Aus Fig. 12 erhält man den Wert für ( $w'$ ), der dem Wert von ( $w$ ) (Figg. 11 und 16) entspricht: 330 g Wasser + 67 g Kaliumnitrat + 33 g Natriumkarbonat. Aus Fig. 14 wird dann der Wert für ( $z'$ ) erhalten, der dem Wert ( $z$ ) (Figg. 13 und 16) entspricht: 200 g Wasser + 80 g Kaliumnitrat + 20 g Natriumkarbonat. Das Resultat ist dann:  $(z') = \frac{20}{34}(w') + \frac{13}{33}(b)$ , also:  $(z') = 0.606(w') + 0.394(b)$ . Da ( $b$ ) gleich 100 g  $\text{KNO}_3$  ist, scheiden sich also 39.4 g Kalisalpeter aus.

Das andere Beispiel ist folgendes:

Was wird aus Lösung ( $u$ ) bzw. ( $u'$ ) (Figg. 13 und 14) der bei  $24.2^{\circ}$  gesättigten Lösung, wenn diese sich auf  $10^{\circ}$  abkühlt. Zu benutzen ist wieder Fig. 16, in die der Wert von ( $u$ ) aus Fig. 13 ein-



getragen ist. Die Verhältnisse  $\frac{uv}{bv}$  und  $\frac{ub}{vb}$ , sowie  $\frac{td}{db}$  und  $\frac{tb}{db}$  hat man wieder aus den Gewichtsahlen der Fig. 8 zu berechnen, während die Zahlenverhältnisse  $\frac{vx}{xt}$  und  $\frac{vt}{xt}$  aus Fig. 16 abzulesen sind. Man hat dann die drei Gleichungen:

$$(u) = \frac{uv}{vb}(b) + \frac{ub}{vb}(v)$$

$$(v) = \frac{vx}{xt}(t) + \frac{vt}{xt}(x)$$

$$(t) = \frac{td}{db}(b) = \frac{tb}{db}(d)$$

Diese sind in der Weise zusammenzuziehen, daß der Wert von  $(t)$  aus der dritten Gleichung in die zweite eingesetzt wird und dann der Wert von  $(v)$  aus der zweiten Gleichung in die erste. Man erhält dann sofort das Resultat: aus Lösung  $(u)$  scheiden sich gewisse Mengen der Salze  $(d)$  und  $(b)$  aus unter Bildung von Lösung  $(x)$ . Die obigen drei Gleichungen bei Benutzung der gefundenen Längen werden zu:

$$(u') = \frac{34}{52}(v') + \frac{18}{52}(b)$$

$$(v') = \frac{23}{34}(x') + \frac{11}{34}(t')$$

$$(t') = \frac{52}{100}(d) + \frac{48}{100}(b)$$

Wobei jetzt die eingeklammerten Werte sich auf 100 g Salz beziehen. Hieraus wird dann:

$$(u') = 0.442(x') + 0.11(d) + 0.448(b).$$

Setzt man für  $(u')$  den Wert 165 g Wasser + 66 g Kaliumnitrat + 34 g Natriumkarbonat, für  $(x')$  den Wert 315 g Wasser + 48 g Kaliumnitrat + 52 g Natriumkarbonat, für  $(b)$  den Wert 100 g Kaliumnitrat und für  $(d)$  den Wert 119 g Wasser + 100 g Natriumkarbonat ein, so muß die Gleichung eine Identität ergeben, was genügend genau der Fall ist. In der letzten Gleichung hat man also wieder sofort die Angaben nach Gewicht.

Weitere Beispiele ließen sich leicht berechnen.

Hannover, 15. Januar 1911.

Bei der Redaktion eingegangen am 31. Januar 1911.

Mitteilungen aus dem Laboratorium für Geophysik der Carnegie Institution in Washington. 7.

**Vorläufiger Bericht über das ternäre System  $\text{CaO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ . Eine Untersuchung über die Konstitution der Portlandzement-Klinker.**

Von E. S. SHEPHERD und G. A. RANKIN; nebst optischen Untersuchungen von FRED E. WRIGHT.<sup>1</sup>

Mit 10 Figuren im Text.

Nachdem durch zwei frühere Mitteilungen aus diesem Laboratorium<sup>2</sup> der Weg zu einer systematischen Untersuchung des ternären Systems geebnet ist, wünschen wir die Ergebnisse mitzuteilen, die wir bisher mit den wichtigen Oxyden Kalk, Kieselsäure und Tonerde erhalten haben.

Aus verschiedenen Gründen würde es besser gewesen sein, diese Mitteilung zu verschieben, bis die endgültigen Resultate vorhanden wären. Aber das lebhafte Interesse der Techniker an dem Teil des Diagrammes, der sich auf den Portlandzement bezieht, sowie auch die notwendigerweise zeutraubende Natur der Beobachtungen scheint es zu rechtfertigen, daß wir ohne Zögern einen vorläufigen Bericht bieten. Die Feststellung der Lage aller Schmelzflächen dieses Diagrammes wird beträchtlich viel mehr Zeit erfordern; aber es steht zu hoffen, daß die bis jetzt bekannten Tatsachen als Ausgangspunkt für die hauptsächlich an dem technischen Zementproblem Interessierten genügen werden.

Es wird gut sein, mit einer kurzen Wiederholung der bei der Untersuchung der binären Systeme erhaltenen Resultate zu beginnen, einerseits damit wir die Schlusfolgerungen klar vor uns haben, auf die sich die vorliegende Untersuchung stützt, und andererseits weil das Studium des Systemes aus drei Komponenten

<sup>1</sup> Aus dem Manuskript ins Deutsche übertragen von I. KOPPEL-Berlin.

<sup>2</sup> Die Kalk-Kieselsäurereihe der Mineralien. ARTHUR L. DAY, E. S. SHEPHERD und F. E. WRIGHT, *Amer. Journ. Sci.* [4] **22** (1906), 265; TSCHERMAK'S Min. u. Petr. Mitt. **26** (1907), 169. Die binären Systeme von Thonerde mit Kieselsäure, Kalk und Magnesia. E. S. SHEPHERD, G. A. RANKIN und F. E. WRIGHT, *Amer. Journ. Sci.* [4] **28** (1910), 293; *Z. anorg. Chem.* **68** (1910), 370.



einige wichtige neue Aufschlüsse über die Beziehungen in den Systemen aus zwei Komponenten gegeben hat.

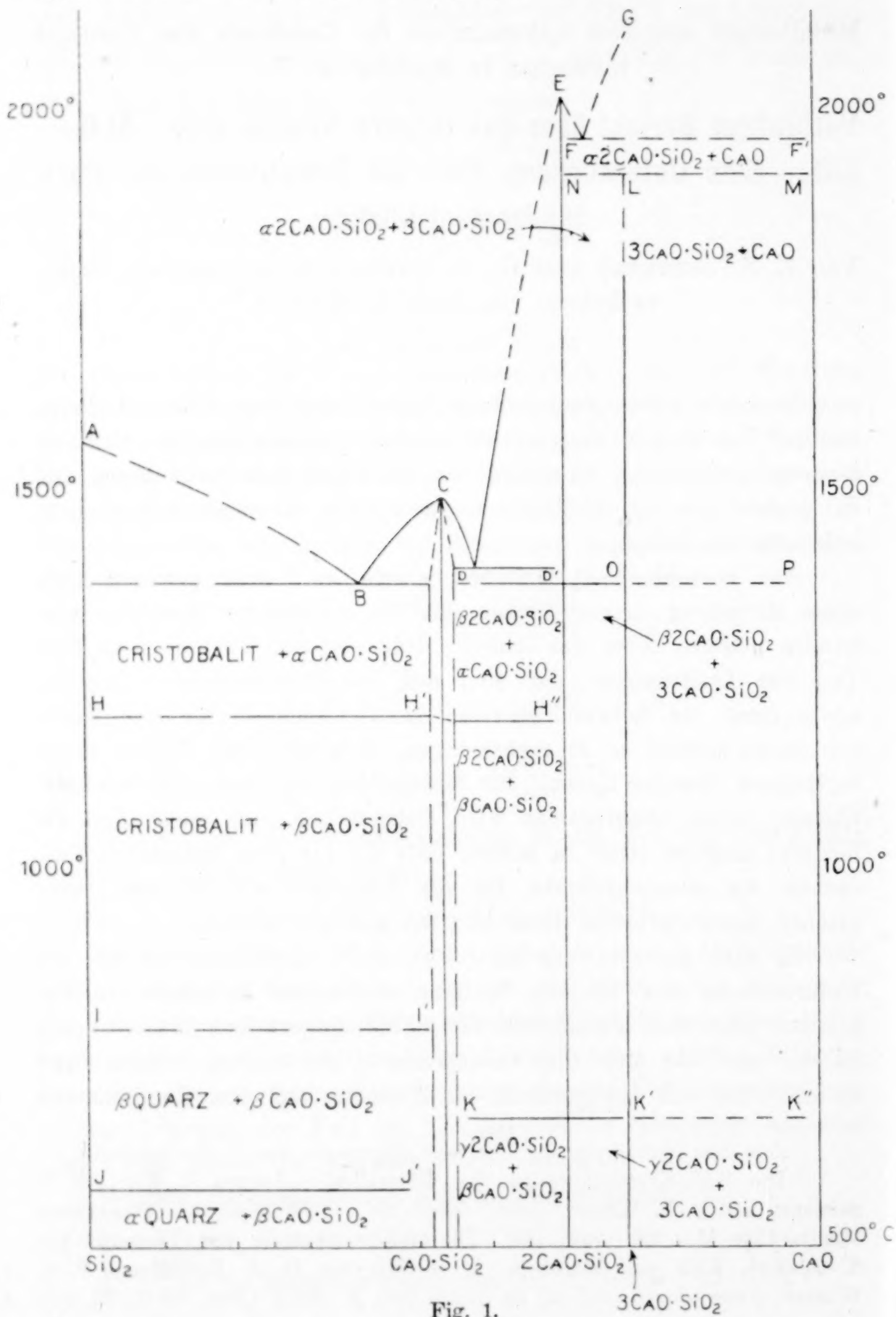


Fig. 1.

Die Kalk-Kieselsäurereihe (Fig. 1). Es sei daran erinnert, daß, gemäß unserer früheren Beobachtungen, reiner Kalk und reine Kieselsäure sich nur zu zwei bestimmten Verbindungen vereinigen, dem Metasilikat ( $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ) und dem Orthosilikat ( $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ). In Gemischen von reinem Kalk und Kieselsäure wurde niemals eine Andeutung des allgemein angenommenen Tricalciumsilikats ( $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ) gefunden, noch von einer Verbindung des Typus  $4\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ , die den Mineralogen unter dem Namen Äkermanit bekannt ist. Neuerdings haben wir festgestellt, daß ein geringer Zusatz von Ton-erde ausreichend ist, um das Tricalciumsilikat entstehen zu lassen, welches sich als eine Verbindung mit besonderen Eigenschaften und Existenzgrenzen erwiesen hat, welche späterhin besprochen werden sollen; ganz ebenso hat VOGT<sup>1</sup> gefunden, daß der Zusatz einer hinreichend großen Menge Magnesia zu einer geeigneten Mischung von reinem Kalk und reiner Kieselsäure die Bildung von Äkermanit veranlaßt. Es ist von Interesse nebenher festzustellen, daß Magnesia in Gemischen von der Zusammensetzung des Tricalciumsilikats gleichfalls zur Bildung dieser Verbindung Veranlassung gibt. Dagegen konnten gute Kristalle nicht erhalten werden durch Anwendung von Eisenoxyd, Vanadinsäure oder anderen gebräuchlichen Flußmitteln.

Von der reinen Kieselsäure wurden sechs verschiedene Kristallformen mit bestimmten Stabilitätsgebieten in der früheren Untersuchung beschrieben, während Kalk nur eine Kristallform besitzt. Doch ist es wichtig hier hinzuzufügen, daß die Eigenschaften des Kalks in der Form des sogenannten amorphen (gebrannten) Kalkes in einigen wichtigen Punkten von denen der gröber kristallisierten Form abweichen. Zwei stabile Kristallformen von Calciummetasilikat wurden aufgefunden und bezeichnet als  $\alpha$  (bisweilen genannt Pseudowollastonit) und  $\beta$ , das dem natürlich vorkommenden Mineral Wollastonit entspricht. Drei stabile Kristallformen des Orthosilikats mit bestimmten Eigenschaften wurden aufgefunden und charakterisiert. Sie erhielten die Bezeichnung  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Orthosilikat; die  $\alpha$ -Form ist diejenige, welche zuerst in der Schmelze auftritt. Zu diesen kommt nunmehr noch eine vierte und scheinbar instabile Kristallform hinzu, die für die Konstitution von Portlandzement vielleicht von Wichtigkeit ist. Um Verwirrung zu vermeiden, ist die neue Form als  $\beta'$  bezeichnet worden. Die neue Verbindung, das

<sup>1</sup> J. H. L. VOGT, Die Silikatschmelzlösungen II, S. 22.



Tricalciumsilikat, hat, soweit wir feststellen konnten, nur eine einzige stabile Kristallform.

Bringt man diese Verbindungen in verschiedenen Verhältnissen zusammen, so erhält man die folgenden Eutektika: 1. bei 37% Kalk zwischen reiner Kieselsäure und dem Metasilikat; 2. bei 54% Kalk zwischen dem Metasilikat und dem Orthosilikat; 3. bei 67.5% Kalk zwischen dem Orthosilikat und reinem Kalk. Das Tricalciumsilikat wird in der Nähe von 1900° unbeständig und scheint weder in den binären Schmelzen vorhanden zu sein, noch sich daraus abzuscheiden. Aus diesem Grunde existieren keine eutektischen Beziehungen mit den benachbarten Verbindungen Calciumorthosilikat und Kalk. Neulich haben wir eine Phase,  $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ , entdeckt, deren optische Eigenschaften dem Äkermanit sehr nahe kommen. Die Beziehung dieser Phase zu den übrigen Phasen des binären Systems sind noch nicht völlig bestimmt.

Die Schmelztemperaturen der Verbindungen und Eutektika liegen alle relativ hoch. Reine Kieselsäure schmilzt zu einer Flüssigkeit von äußerster Zähigkeit bei etwa 1600°; der eutektische Punkt zwischen Kieselsäure und Calciummetasilikat liegt bei 1426°. Das Metasilikat selbst ( $\alpha$ -Form) schmilzt bei 1540°. Das Eutektikum zwischen  $\alpha$ -Metasilikat und  $\alpha$ -Orthosilikat liegt bei 1440°,  $\alpha$ -Orthosilikat schmilzt bei 2130° und der eutektische Punkt zwischen  $\alpha$ -Orthosilikat und reinem Kalk endlich ist bei 2065° gelegen. Der Schmelzpunkt von reinem Kalk liegt außerhalb des Bereiches einer genauen Temperaturmessung. Das Tricalciumsilikat wird unbeständig und zerfällt in Orthosilikat und reinen Kalk, bevor seine Schmelztemperatur erreicht ist.

Begibt man sich von der Kalk-Kieselsäureseite auf das Dreikomponentendiagramm, so hat man demnach mit 15 möglichen Phasen zu rechnen: Reine Kieselsäure (6 Formen), Calciummetasilikat (2 Formen),  $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$  (1 Form), Calciumorthosilikat (4 Formen), Tricalciumsilikat (1 Form), reiner Kalk (1 Form). Viele dieser möglichen Modifikationen sind von geringerer Bedeutung für das Studium der Konstitution von Portlandzement.

Tonerde-Kieselsäurereihe (Fig. 2). In der Tonerde-Kieselsäurereihe findet sich nur eine Verbindung  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  (Sillimanit) die mit den beiden Komponenten eutektische Gemische liefert. Der eutektische Punkt zwischen Sillimanit und Korund liegt bei 64%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , seine Temperatur ist etwas unterhalb des Schmelzpunktes von reinem Sillimanit (1816°). Das Eutektikum zwischen Sillimanit

und Cristobalit tritt etwas unter  $1600^{\circ}$  auf. Zwei andere Kristallformen von  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  (Andalusit und Cyanit) kommen in der Natur vor, aber sie konnten weder mit Erfolg im Laboratorium hergestellt werden, noch liefs sich ihre Beziehung zum Silli-

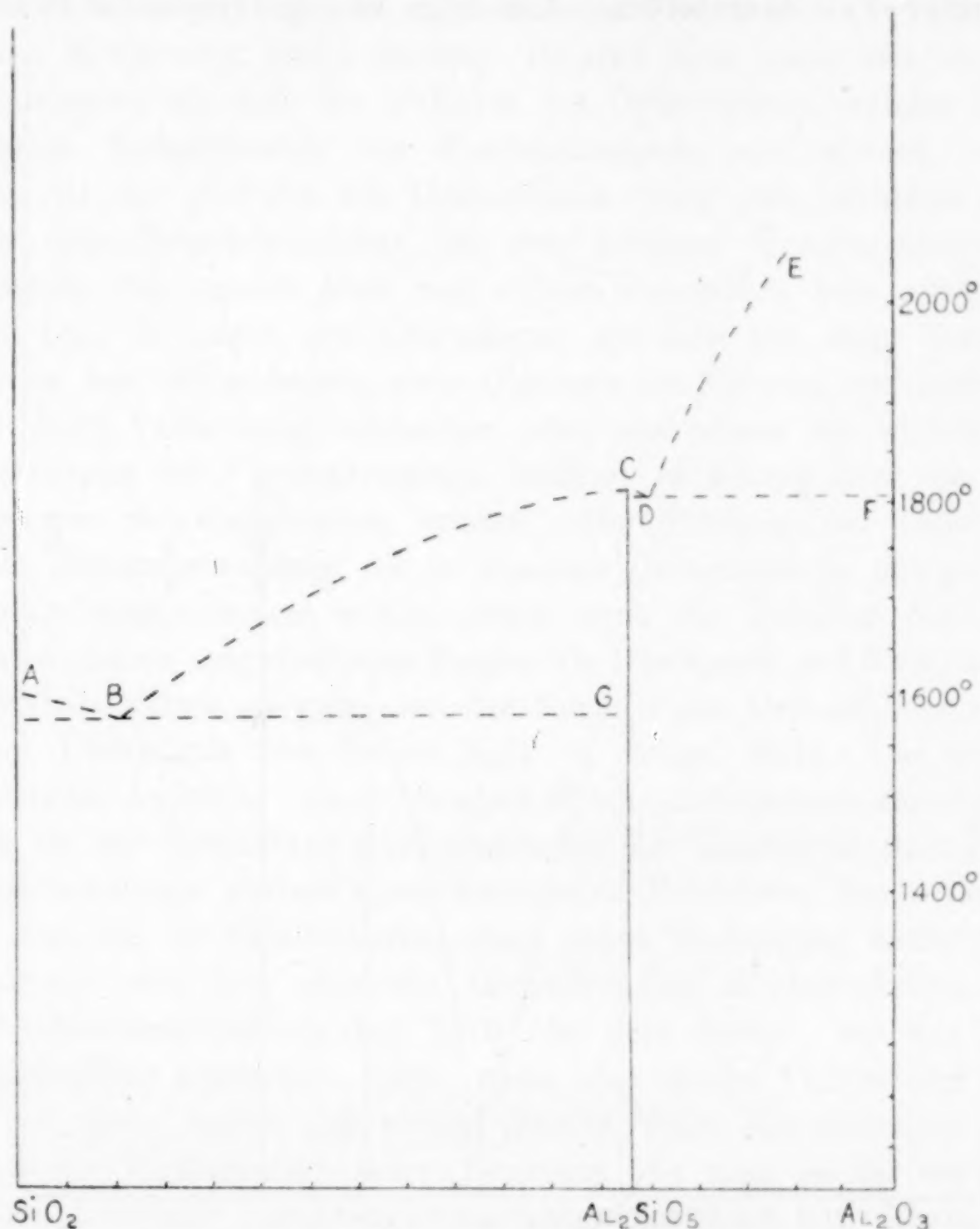


Fig. 2.

manit zufriedenstellend aufklären, abgesehen von der Auffindung der Tatsache, daß sie beim Erhitzen in Sillimanit übergehen.

Begibt man sich von dieser Seite auf das Dreiecksdiagramm, so ist demnach neben den beiden Komponenten Aluminiumoxyd und Kieselsäure nur eine Verbindung zu erwarten.

Kalk-Tonerdereihe (Fig. 3). In dieser Reihe fanden sich neben den Komponenten noch vier Verbindungen und drei Eutektika.





zeigten sich nicht mit irgendwelcher Regelmäßigkeit in einer der drei Komponentenmischungen, die untersucht wurden.

Bevor wir mit der eingehenden Besprechung des Systemes aus Dreikomponenten beginnen, muß noch der seit Veröffentlichung der früheren Untersuchung neu aufgefundenen Phasen aus zwei Komponenten Erwähnung getan werden. Es sind ihrer zwei, nämlich das Tricalciumsilikat und die  $\beta'$ -Form des Orthosilikats, welche beide wichtige Konstituenten des Portlandzements sein können. Von ihnen ist die  $\beta'$ -Form des Orthosilikats völlig neu, während man nach dem Tricalciumsilikat bei der früheren Untersuchung der Gemische von reinem Kalk und reiner Kieselsäure sehr eifrig gesucht hat, da unter den Chemikern, die sich mit dem Zementproblem beschäftigt haben, ganz allgemein die Meinung vorherrschte, daß diese Verbindung vorhanden wäre und einen der wichtigsten Bestandteile des Portlandzements bildete; es konnte aber nie eine Spur von ihr aufgefunden werden. Die Prüfung der Gemische dieser Zusammensetzung, die in unserem Laboratorium mit großer Sorgfalt vorgenommen wurde, sowie auch die Prüfung von Präparaten, die so ausgezeichnete Kenner wie NEWBERRY und RICHARDSON hergestellt hatten, zeigten eine der Formen des Orthosilikats nebst einem Überschuss von freiem Kalk in jedem Falle. Das unveränderliche Auftreten eines Gemisches von Orthosilikat und freiem Kalk bei der Herstellung eines Gemisches der Zusammensetzung von Tricalciumsilikat anstatt eines homogenen Produktes, das erforderlich war, um die Eigenschaften einer neuen Verbindung festzulegen, zusammen mit dem ebenfalls fortwährendem Wiederauftreten der Orthosilikatumwandlung bei  $1420^\circ$  in dem Gebiet, wo das Tricalciumsilikat erscheinen sollte, wenn eine solche Verbindung vorhanden wäre, sowie das völlige Fehlen eines hinreichenden Beweises der Homogenität jener Produkte, die man in der umfangreichen Literatur als Tricalciumsilikate bezeichnet hat, führte uns zu dem sicheren Schluss, daß ein Tricalciumsilikat nicht existierte. Alle diese Beweise stehen noch unerschüttert; und trotzdem ist das Tricalciumsilikat neuerdings in hoher Reinheit und im homogenen Zustande dargestellt worden, wenn man absieht von einer immer vorhandenen Spur von Orthosilikat oder Kalk oder beiden, deren Menge 1 bis 2% in den einzelnen Fällen erreicht. Diese etwas widerspruchsvolle Lage wird durch einen einzigen Experimentalbefund völlig aufgeklärt. Das Tricalciumsilikat hat sich bei seiner Schmelztemperatur und auch in einem gewissen Intervall unterhalb derselben



als unbeständig erwiesen, so daß eine Schmelze dieser Zusammensetzung stets beim Abkühlen zu Orthosilikat und Kalk erstarrt, die dann mit dem bereits beschriebenen Eigenschaften und in den verschiedenen Modifikationen auftreten. In Gegenwart von Tonerde oder auch ohne diese, wenn man die Schmelze hinreichende Zeit auf Temperaturen in der Nähe von  $1800^{\circ}$  hält, vereinigen sich Orthosilikat und Kalk unter Bildung einer neuen Verbindung mit neuen und unabhängigen Eigenschaften und innerhalb der oben angegebenen Grenzen auch völlig homogen.

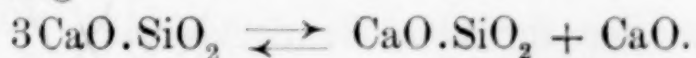
Die neue Verbindung hat einen Brechungsindex, der praktisch mit dem von  $\beta$ -Orthosilikat völlig identisch ist, aber in den binären Systemen haben wir niemals Kristalle davon erhalten können, die hinreichend groß waren, um eine zufriedenstellende Bestimmung ihres optischen Charakters vorzunehmen. Im ternären System erhielt man Kristalle von geeigneter Größe, die sich als schwach doppeltbrechend und optisch negativ erwiesen. Die Beziehungen im binären System erhielten eine weitere Verwicklung durch die Entdeckung der offenbar unstabilen  $\beta'$ -Form des Orthosilikats, die auch schwach doppeltbrechend aber optisch positiv ist.

Nach langem Suchen nach der Zusammensetzung dieser neuen optisch-negativen Phase konnten wir uns durch eine Reihe von Präparaten, deren Zusammensetzung nach Prozenten oder gar nach halben Prozenten wechselte, versichern, daß Präparate, die sich der Zusammensetzung  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  näherten, reicher an dieser neuen Phase waren. Dies schien bestimmt auf die Existenz einer neuen Verbindung in den binären Reihen zu deuten. Aber beim Schmelzen der Gemische der reinen Komponenten im Verhältnis 3:1 und 4:1 im Iridiumofen ( $2000\text{—}2100^{\circ}$ ) entstand nur gut kristallisierter Kalk und Orthosilikat, wie vorher. Präparate aus sehr fein gemahlenem Kalk und Kieselsäure oder sogar aus gefällter (gelatinöser) Kieselsäure und Calciumhydroxyd gaben keine homogenen Präparate mit guten optischen Eigenschaften.

Wir hatten bereits beobachtet, daß die ternären Präparate nach dem Erhitzen im Gasofen oder nach tage- oder wochenlangem Sintern (ohne Schmelzung) im Platinofen bei Temperaturen in der Nähe von  $1500^{\circ}$  große Mengen dieser optischen negativen Phase gaben. Aber dieselben Präparate lieferten nach dem Schmelzen im Iridiumofen große Mengen von Kalk und Orthosilikat und viel weniger von dem optisch negativen Material. Bei diesem Punkte

begannen wir zu vermuten, daß die optisch negative Phase in Berührung mit der Schmelze instabil wäre.

Wir versuchten dann, Kalk und Kieselsäure im Verhältnis 3:1 zu vereinigen durch langes Erhitzen des Gemisches im Platinofen. Aber auch so waren wir nicht imstande, Kristalle zu erhalten, deren optischer Charakter zufriedenstellend bestimmt werden konnte. Sodann wurden die Präparate mehrere Stunden im Iridiumofen auf 1800—1900° erhitzt. Hierdurch liefs sich ein fast homogenes Material erzeugen, das beim Schmelzen in Kalk und Orthosilikat übergang, von dem aber wiederum der optische Charakter nicht bestimmt festgestellt werden konnte. Die Gemische mit 74.5% CaO enthielten immer einen Überschufs von Kalk, während das Präparat mit 72.5% überschüssiges Orthosilikat enthielt. Andererseits war die Anwesenheit von 0.5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  vollkommen hinreichend, die Kristalle zur Ausbildung zu bringen, aber das Präparat ist nicht homogen. Schliesslich wurden Gemische von der Zusammensetzung 3:1 erhitzt, bis sie praktisch homogen waren und aus schwach doppeltbrechendem Material bestanden. Dann schmolz man sie, und liefs wieder kristallisieren, wobei sie Produkte lieferten, in denen nur CaO und  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  aufgefunden werden konnten. Die Reaktion geht offenbar etwas langsam vor sich, besonders vor dem Auftreten der flüssigen Phase. Es ist demnach nicht unmöglich, daß wir die Dissoziationstemperatur ein wenig zu hoch angesetzt haben. Als Ergebnis aller Beobachtungen (etwa 800) kann man schliessen, daß  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  zu der Klasse von Verbindungen gehört, die sich infolge einer Reaktion zwischen den festen Stoffen bilden, aber zerfallen, bevor die Schmelztemperatur erreicht ist, d. h. sie sind ganz unbeständig in Berührung mit der Schmelze. Diese Beziehung wird angezeigt durch die Linien *NLM* in Fig. 1 ( $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{CaO} + \text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ). *L* bedeutet den Quadrupelpunkt, bei dem  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  unter Bildung von Kalk und  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  zerfällt, nach der Gleichung



Die Reaktion ist umkehrbar; allerdings mufs man erwarten, daß sie nur langsam verläuft, da die Phasen fest und gasförmig sind. Der Zeitfaktor gewinnt erhebliche Bedeutung, wenn einmal das Präparat geschmolzen wurde und wieder in Kristallen von Kalk und Orthosilikatkristallen von relativ grofsen Abmessungen erstarrt werden soll. Diese werden sich unter günstigen Bedingungen vereinigen unter Bildung von Tricalciumsilikat, aber mit äufserster Langsamkeit.



Im ternären System tritt die Flüssigkeit etwas oberhalb  $1400^{\circ}$  auf, wodurch die Reaktion sehr erleichtert wird. Es ist eine bemerkenswerte Tatsache, daß, während gewisse ternäre Konzentrationen, die mehrere Prozent  $\text{Al}_2\text{O}_3$  enthalten, beim plötzlichen Abkühlen von  $1600^{\circ}$  eine bestimmte Menge freien Kalk zeigen, dieselben Präparate eine viel größere Menge enthalten, wenn man sie von  $1750^{\circ}$  abkühlt. Beim abermaligen Erhitzen auf  $1600^{\circ}$  nimmt die Menge des Kalkes ab, woraus sich eine richtige Reversibilität ergibt, d. h. die Konzentration der Schmelze folgt einer Grenzkurve, gerade wie zu erwarten war.

Wäre diese Phase lediglich instabil bei ihrem Schmelzpunkt, wie das Tricalciumaluminat, so müßte man nach dem Schmelzen ein Gemisch von  $\text{CaO}$ ,  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  und  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  erwarten. Man findet aber Kalk und Orthosilikat. Durch alles dieses wird die Ansicht gestützt, daß Tricalciumsilikat in der binären Reihe niemals in Berührung mit der Schmelze stabil ist. Die Beobachtungen im ternären System führten zu demselben Schluss. Das binäre Diagramm (Fig. 1) enthält demnach die neuen Linien  $N-L-M$   $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  und die punktierten Linien  $OP$  und  $K'K''$ , welche anzeigen, daß die Umwandlungen  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  und  $\beta \rightleftharpoons \gamma$  im Orthosilikat instabile Fortsetzungen dieser Umwandlungen in das zu  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{CaO}$  gehörige Feld sind.

Eine neue Form von  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ . Eine alte und wasserhaltige Probe des Orthosilikats gab beim schnellen Abkühlen von  $1425^{\circ}$  einen schwach doppeltbrechenden optisch positiven Kristall, der mit frischen Präparaten nicht erhalten werden konnte. Versuche, die Umwandlungstemperatur durch thermische Hilfsmittel festzustellen, zeigten zwei Wärmetönungen etwa  $30^{\circ}$  voneinander entfernt, von denen die eine nach einigen Erhitzungen verschwand und nicht wieder erhalten werden konnte. Abgesehen vom Wasser und wahrscheinlich etwas Kohlendioxyd war das Präparat rein. Wir betrachten diese Form als instabil. Sie tritt gelegentlich, aber ohne Regelmäßigkeit in den ternären Gemischen auf.

Wir finden also in der binären Reihe zwischen reinem Kalk und reiner Kieselsäure vier Verbindungen:

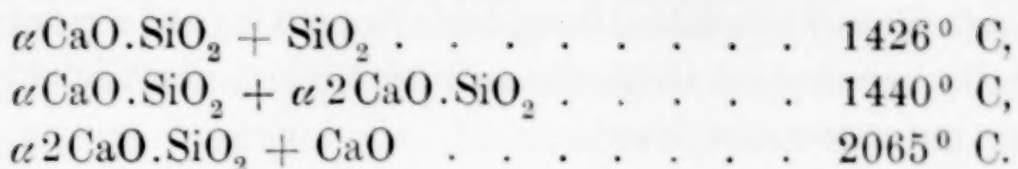
$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  — zwei Formen  $\alpha$  und  $\beta$ . Smp.  $\alpha = 1540^{\circ} \text{ C}$ ,

$3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$  — eine Form

$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  — vier Formen,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\beta'$  und  $\gamma$ , von denen  $\beta'$  monotrop ist,

$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  — instabil in Berührung mit Schmelzen; der Quadrupelpunkt liegt bei etwa  $1900^{\circ} \text{ C}$ .

Drei eutektische Punkte sind vorhanden:



Die Umwandlung  $\alpha \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \rightleftharpoons \beta \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  erfolgt bei etwa  $1190^\circ \text{ C}$ .  
 „ „  $\alpha 2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \rightleftharpoons \beta 2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  „ „ „  $1420^\circ \text{ C}$ .  
 „ „  $\beta 2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \rightleftharpoons \gamma 2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  „ „ „  $675^\circ \text{ C}$ .

Es mag nochmals gesagt werden, daß diese letzte Umwandlung von einer Volumenänderung von  $10\%$  begleitet wird, die das „Zerrieseln“ des Orthosilikats und aller Präparate, die es in größeren Mengen enthalten, verursacht. Nach unserer Erfahrung jedoch beweist das Fehlen des Zerrieselns nicht, daß Orthosilikat nicht in beträchtlicher Menge vorhanden ist.

### Das ternäre System $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ .

Nachdem die Natur der binären Systeme aufgeklärt ist, sind wir jetzt in der Lage, eine systematische Prüfung des ternären Systems auszuführen. Wenn man auch nicht aus der Natur der binären Reihen voraussagen kann, welcher Art die ternären Beziehungen sein werden, ist es doch von Vorteil zu wissen, welche binären Verbindungen als stabile Phasen im Diagramm auftreten können.

In Fig. 4 sind die Ergebnisse der Untersuchungen über binäre Systeme auf die Seiten des ternären Diagrammes projiziert. Da die Verbindungen  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ,  $2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ,  $5 \text{CaO} \cdot 3 \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  Maxima besitzen und Eutektika liefern bei  $A, B, C, E, F, G, I$  und  $J$ , erstrecken sich Grenzkurven (monovariante Systeme), die die Felder für die stabile Existenz der Verbindungen einschließen, in das Diagramm nach  $AA'$ -,  $BB'$ -,  $CC'$ -,  $EE'$ -,  $FF'$ -,  $GG'$ -,  $II'$  und  $JJ'$ . In gleicher Weise findet man monovariante Systeme, die bei  $D, H$  und  $K$  beginnen, auf den Linien  $DD'$ -,  $HH'$  und  $KK'$ . Über den Lauf dieser Grenzkurven kann aus dem binären System nichts Bestimmtes ausgesagt werden.

Wir finden auch unter den natürlichen Mineralien die ternären Verbindungen: Anorthit (An), Mejonit (Mi), Gehlenit (Gh) und Grossularit (Gr), die alle aus Kalk, Kieselsäure und Tonerde bestehen. Von diesen zerfällt reiner Grossularit beim Schmelzen in ein Gemisch von Anorthit mit (wahrscheinlich) Gehlenit (?) und Pseudowollastonit; er erscheint deswegen nicht auf der Schmelzfläche des ternären Systemes. Wir haben ihn hergestellt durch Einwirkung



von  $\text{AlCl}_3$  auf  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  in Wasser unter Druck. Mejonit bildet sich nicht durch Zusammenschmelzen der reinen Oxyde, sondern es tritt ein Kristall ähnlich dem Gehlenit auf; er muß in das Gleichgewichtsdiagramm aufgenommen werden.

Wir können deswegen das Auftreten von wenigstens zwei Feldern für ternäre Verbindungen und von elf Feldern für die

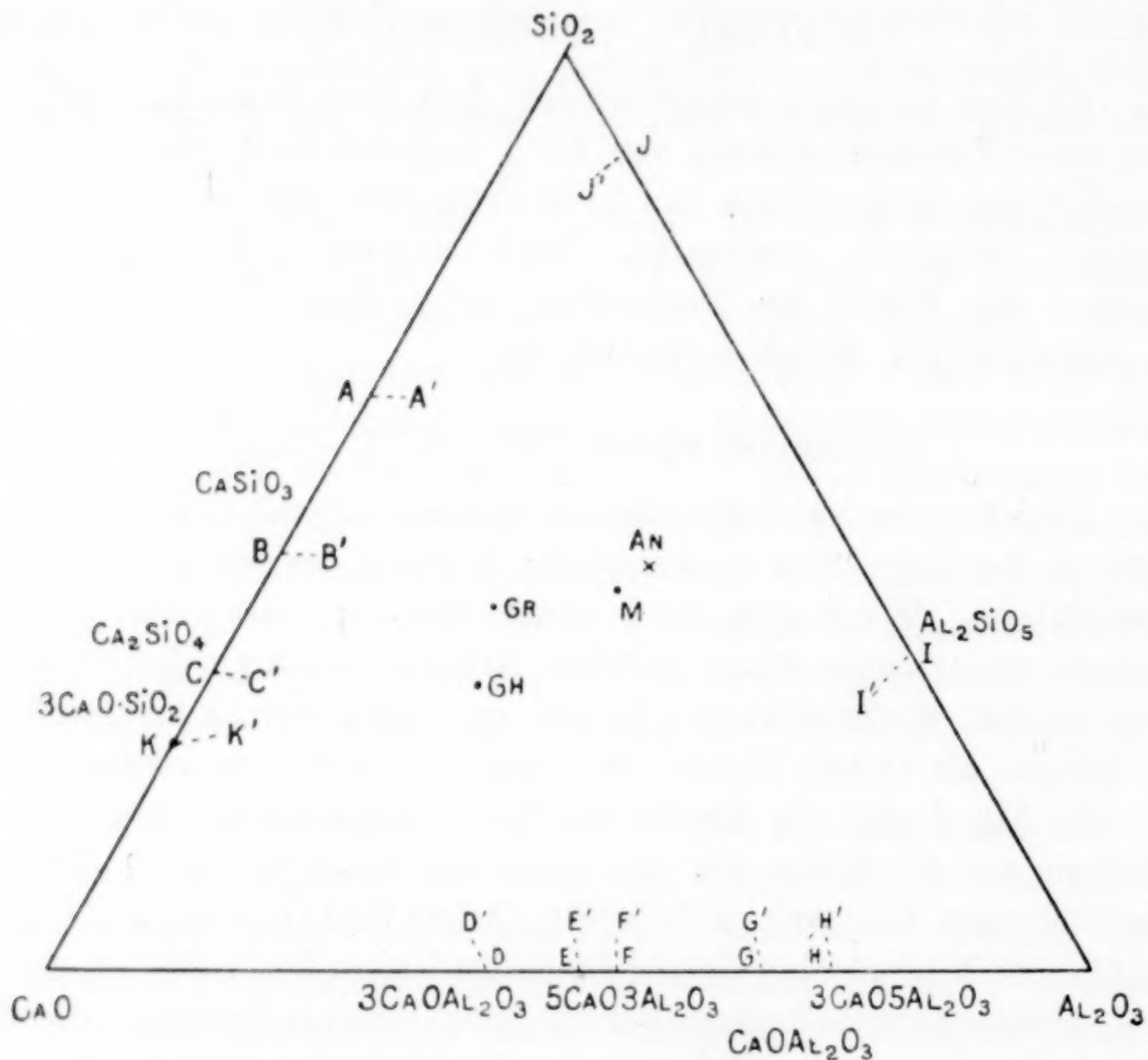


Fig. 4.

binären Verbindungen, die zu diesem ternären System gehören, vorweg nehmen. Wollastonit wird stabil über ein schmales Gebiet des ternären Diagrammes, wo die Schmelzfläche von  $\text{CaSiO}_3$  unterhalb der Umwandlungstemperatur dieser Verbindung liegt. Das  $\beta$ -Orthosilikat des Calciums besitzt vielleicht auch ein kleines Stabilitätsgebiet, das abhängig ist vom Verlauf der Schmelzfläche des Orthosilikats.

Nachdem wir eine allgemeine Übersicht über das Feld gewonnen haben, mag es im einzelnen experimentell untersucht werden. Für Forschungen dieser Art gibt es drei allgemeine Angriffsmethoden.

1. Thermische Methode. Man kann sich die ternären Gemische unter Beobachtung der gewöhnlichen Vorsichtsmaßregeln (siehe „Binäre Systeme“ S. 206) herstellen, und dann aus den Energieänderungen im System, die durch das Thermoelement registriert werden, die Phasenbeziehungen ableiten. Diese Methode ist unschätzbar, aber wie alle Methoden, die man bei der Untersuchung neuer Gebiete benutzt, gewinnt sie an Kraft, wenn man sie mit anderen Methoden verbindet, selbst wenn diese in bezug auf praktische Anwendbarkeit der ersteren unterlegen sind. Bei Silikaten wie bei Legierungen ist es viel leichter, die thermischen Daten zu deuten, wenn man die Natur der reagierenden Phasen kennt.

2. Die zweite Methode besteht darin, die verschiedenen Präparate lange Zeit auf geeignete Temperaturen zu erhitzen, um vollständige Reaktion zu erzielen, und um die Kristalle auf meßbare Größen anwachsen zu lassen, wodurch die mikroskopische Prüfung erleichtert wird. Mit diesen beiden Methoden haben wir den größeren Teil des Kalk-Kieselsäure-Tonerdediagrammes untersucht.

3. Die dritte Methode beschäftigt sich mit der Bestimmung der Grenzen der verschiedenen Felder, in denen besondere Phasen ihre stabile Existenz haben, d. h. mit der Festlegung der Grenzkurven. In ternären Systemen bei gewöhnlicher Temperatur geschieht dies gewöhnlich so, daß man die zu untersuchende Phase zusetzt und feststellt, ob sie sich in der gesättigten Lösung auflöst oder nicht. Oder auch man läßt aus der gesättigten Lösung einen kleinen Teil auskristallisieren, um die ersten sich bildenden Kristalle zu identifizieren (vgl. ROOZEBOOM). Das letztere Verfahren dient unseren Zwecken hier am besten. Eine kleine Menge des Materiales der gewünschten Zusammensetzung wird in einen Ofen gebracht und so lange bei konstanter Temperatur erhalten, bis beim Abschrecken (plötzliche Abkühlung durch Eintropfen in Quecksilber oder Wasser) nur eine Art von Kristallen vorhanden ist und der Rest der Lösung zu Glas erstarrt, bevor er Zeit hat zu kristallisieren. Die genaue Temperatur für jedes gegebene Gemisch muß durch eine Reihe von Versuchen bestimmt werden, wobei man die Bedingungen des Versuches hinreichend variiert, um Einflüsse der Hysteresis auszuschalten. Auf diese Weise wird man Temperaturen finden, wo die Beschickung vollständig zu Glas erstarrt, und andere Temperaturen, bei denen das Abschreckungsprodukt völlig kristallisiert ist. Das Verfahren läßt auch den Kristallen genügende Zeit, zu meßbarer Größe zu wachsen, wodurch die mikroskopische Prü-



fung unterstützt wird. Mit anderen Worten, das Verfahren liefert die primäre Phase (den Bodenkörper) eingebettet in das Glas (Lösung), und erlaubt eine geschwinde und sehr zufriedenstellende Aufnahme des Stabilitätsfeldes für jede Phase. Die Methode versagt, wenn die Temperatur für den Platinofen zu hoch wird ( $1600^{\circ}$ ). Der Iridiumofen ( $1600-2100^{\circ}$ ) ist für dies Verfahren nicht gut brauchbar.

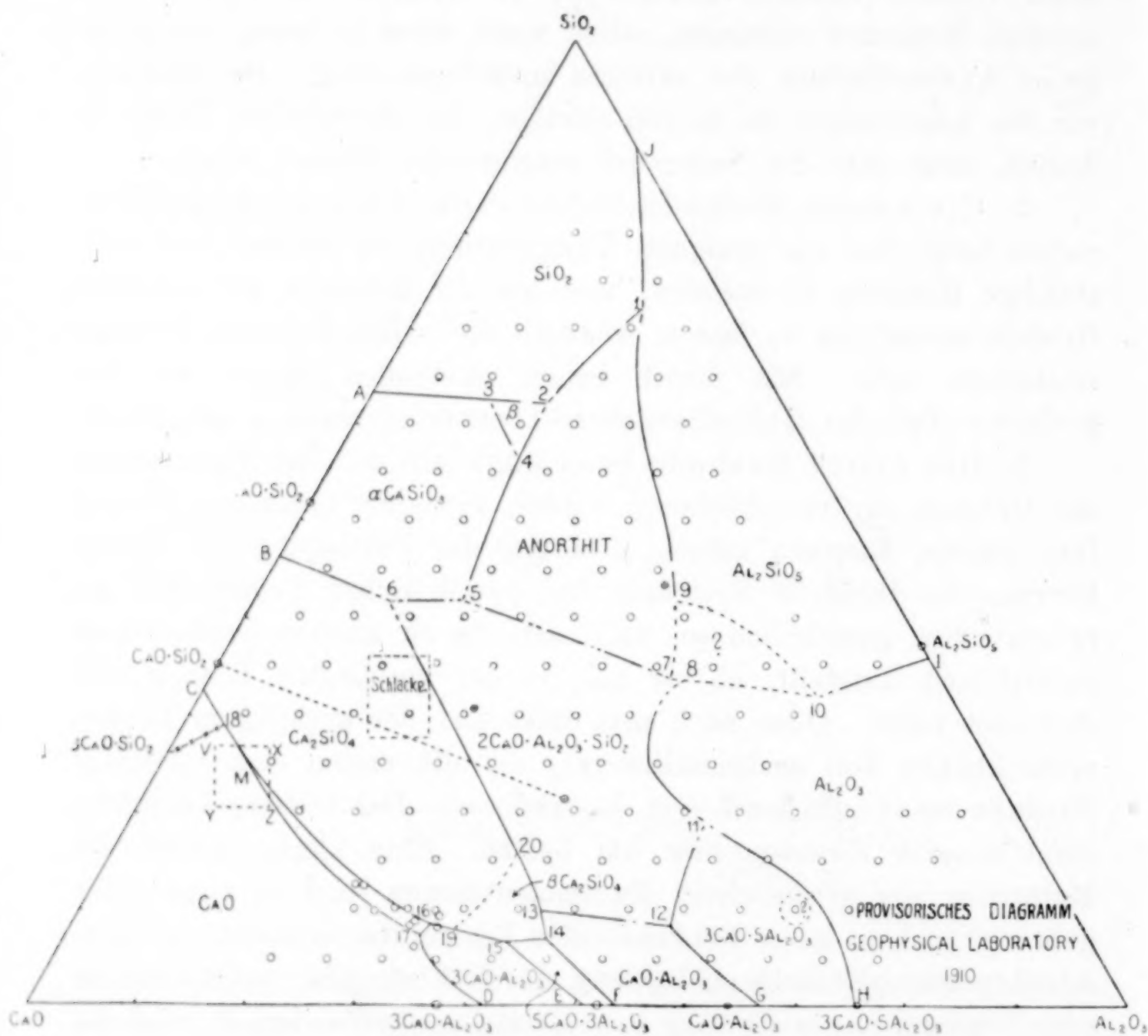


Fig. 5.

Natürlich ist auf diesem Wege nicht viel zu erreichen, wenn zwei Kristallarten vorhanden sind. Um gute Ergebnisse zu erzielen, d. h. Kristalle der primären Phase von geeigneter Gröfse, muß das Untersuchungsobjekt gerade etwas unterhalb der Temperatur gehalten werden, bei der das fragliche Gemisch vollständig schmilzt.

Auf diese Weise werden die verschiedenen Felder so gefunden, wie in Fig. 5 gezeichnet ist. Die Punkte in diesem Diagramm

geben nicht alle untersuchten Konzentrationen wieder und auch nicht die verschiedenen Erhitzungsversuche und Prüfungen, die notwendig waren, um die Beziehungen irgendeiner Konzentration zu bestimmen. Das ganze ternäre System hat bisher die Herstellung von etwa 500 verschiedenen Konzentrationen und 5000 Erwärmungsversuche und mikroskopische Prüfungen erforderlich gemacht. Während die Festlegung der Felder und Grenzkurven jetzt bis auf  $\pm 2.5\%$  gelungen ist, muß die genaue Feststellung der ternären Eutektika und anderer Quintupelpunkte, mit Ausnahme von 13, 14, 15, 16 und 17, die bereits bestimmt sind, für eine spätere Untersuchung aufgehoben werden. Sie sind in diesem Diagramm festgelegt worden, indem man dem allgemeinen Verlauf der Grenzkurven folgte, sowie durch Anwendung des Theorems von VAN RIJN VAN ALKEMADE,<sup>1</sup> wo es irgend anwendbar war.

Die Phase  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ , die zuerst von BOUDOUARD beobachtet wurde, ist in ihren optischen Eigenschaften dem Mineral Gehlenit sehr ähnlich, aber die Zusammensetzung ist ganz abweichend. Diese Phase erscheint bei einer Maximaltemperatur auf der Schmelzfläche und ist der reine Typus für dies ternäre System. Gemische der Zusammensetzung von typischem Gehlenit zeigen keine Maximaltemperatur und sind auch nicht homogen. Sie zeigen auch Wärmetönungen, die den Grenzkurven entsprechen.

Das hier wiedergegebene Diagramm ist von mäßiger Kompliziertheit, aber die Kristallisationskurven für irgendeine gegebene Zusammensetzung folgen den allgemeinen Gesetzen für solche Kurven, wie sie GEER<sup>2</sup> in seiner Arbeit über die Kristallisation in Systemen von drei Komponenten auseinandergesetzt hat.

Aus diesem Diagramm geht hervor, daß Zementklinker, d. h. Klinker, deren wesentliche Zusammensetzung annähernd in die Fläche  $vxyz$  fällt, hauptsächlich aus  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  und  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  mit einer geringen Menge von  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  bestehen. Mit Ausnahme der kleinen Ecke, die unterhalb der gestrichelten Linie liegt, welche  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  und  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  verbindet (Fig. 10), erstarren alle Gemische innerhalb des Feldes  $vxyz$  bei Punkt 16. Diejenigen Ge-

<sup>1</sup> A. C. VAN RIJN VAN ALKEMADE, *Zeitschr. phys. Chem.* 11 (1893), 289.

<sup>2</sup> „Kristallisation in Systemen dreier Komponenten“, W. C. GEER, *Journ. Phys. Chem.* 8 (1904), 257. Dies ist eine sehr wichtige Arbeit für diejenigen, die die Beziehungen in solchen Systemen zu studieren wünschen. Da GEERS Ableitungen noch nicht in die Lehrbücher übergegangen sind, möchten wir besonders die Aufmerksamkeit auf diese Arbeit lenken.



mische, die innerhalb dieser Ecke des Rechteckes  $vxyz$  liegen, erstarren bei Punkt 17 und enthalten freien Kalk.

Wir wollen zunächst die Ergebnisse betrachten, die man beim verlängerten Erwärmen dieser verschiedenen Gemische auf hohe Temperaturen erhält.

Sorgfältig hergestellte und vollständig vereinigte Gemische brachte man in kleine Platinbecher, die man in den Platinofen setzte und

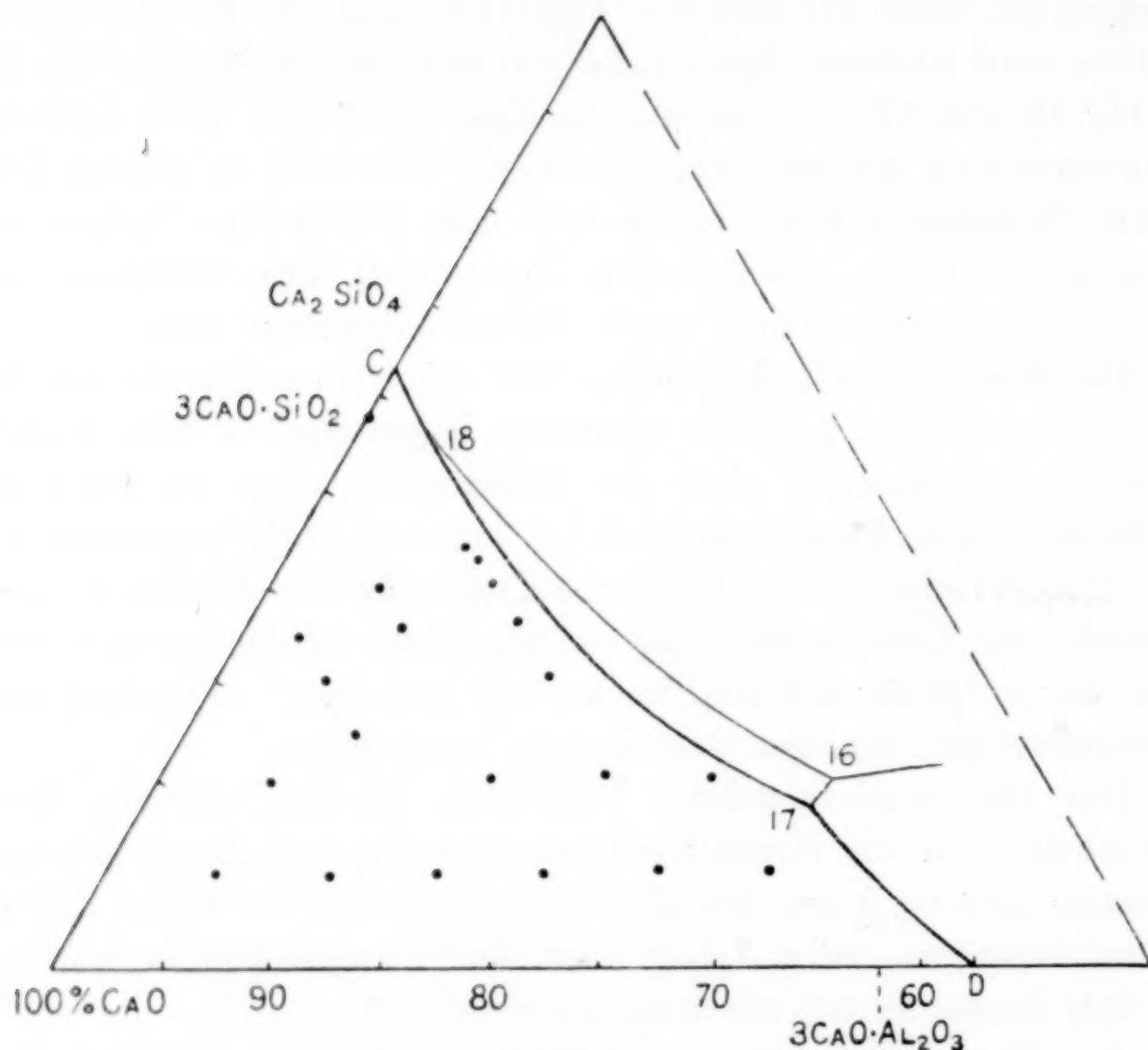


Fig. 6.

2—3 Wochen auf Temperaturen von 1300—1500° erwärmte; die Temperaturen hingen von der Zusammensetzung der Beschickung ab. Nach dieser Behandlung prüfte man das Material unter dem Mikroskop und identifizierte die verschiedenen Verbindungen. Kristallisiertes CaO (freier Kalk) wurde deutlich nachgewiesen in all den Gemischen, die durch Punkte in Fig. 6 angegeben sind. Dies bedeutet nicht, wie in Fig. 5, daß CaO die allein vorhandene feste Phase war, sondern es war nur eine der vorhandenen Phasen. Nach der allgemeinen Theorie sollte freier Kalk nicht vorkommen zur rechten der Linie, die die Verbindungen  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  verbindet und dies erwies sich auch annähernd als richtig.

In Fig. 7 sind einige der Gemische dargestellt, in denen Orthosilikat vorhanden ist. Die kleinen Mengen von Orthosilikat, die noch in Proben unterhalb der Grenzkurve 18—17 auftreten, können nur bedeuten, daß das Gleichgewicht nicht völlig erreicht wird. Selbst wo ein großer Überschuss von Kalk vorhanden ist, verwandelt sich das Orthosilikat nicht immer vollständig in Tricalciumsilikat.

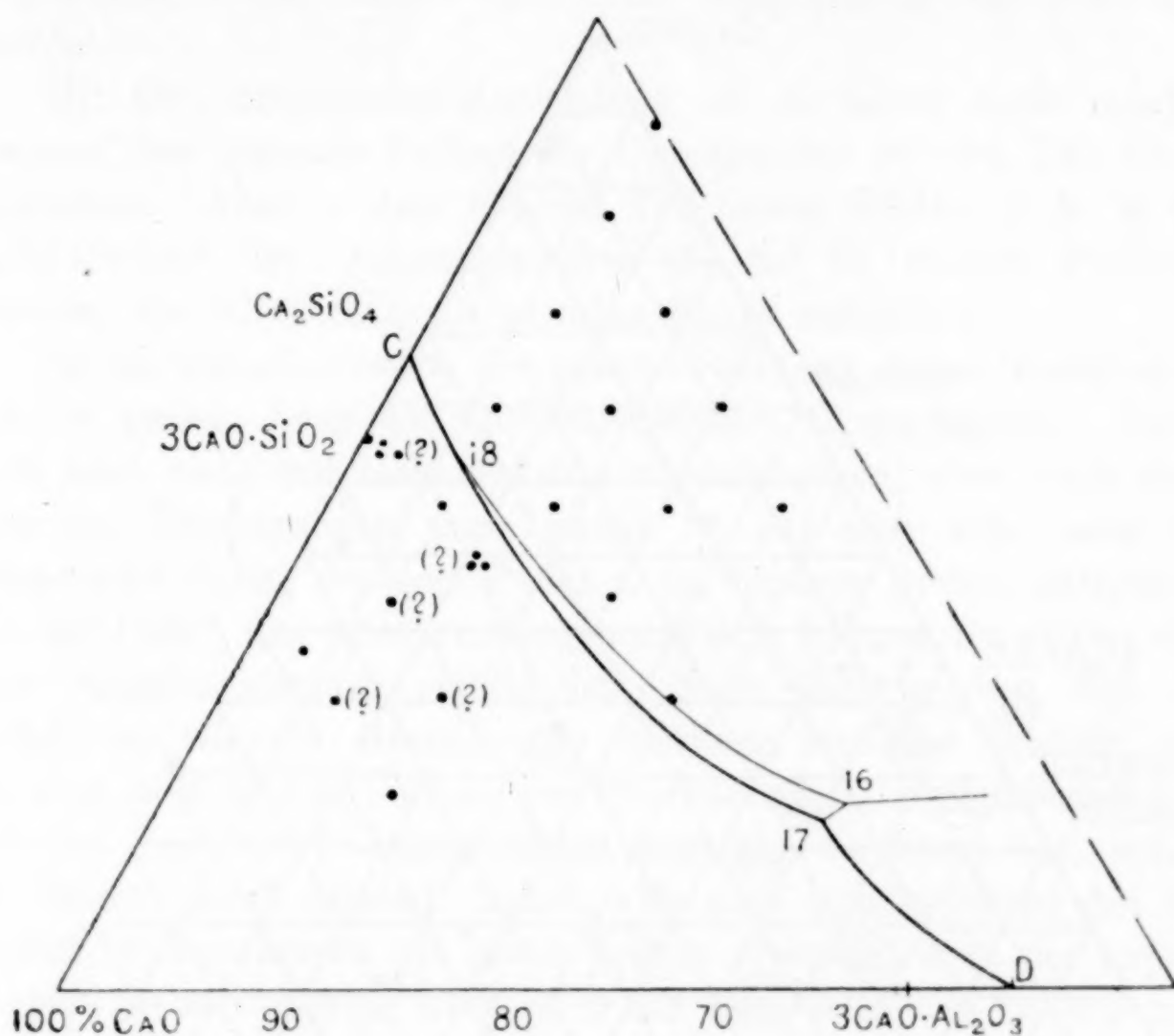


Fig. 7.

$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  im ternären System. In Fig. 8 ist ein kleiner Abschnitt (das Dreieck  $\text{CaO } 65\%$ ,  $\text{SiO}_2 \text{ } 35\%$ ,  $\text{CaO } 80\%$ ,  $\text{SiO}_2 \text{ } 20\%$  und  $\text{CaO } 65\%$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ } 15\%$ ,  $\text{SiO}_2 \text{ } 20\%$ ) des ternären Diagrammes in viel größerem Maßstabe dargestellt. Die Punkte geben einige der Konzentrationen an, bei denen die optisch-negativen Kristalle mit niedriger Doppelbrechung (Tricalciumsilikat) auftreten. Die in Kreisen eingeschlossenen Zahlen stellen den angenäherten Prozentsatz dieser Phase in der untersuchten Probe dar. So bedeutet (90), daß unter dem Mikroskop dies Gemisch aus ungefähr  $90\%$   $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  und wechselnden Mengen von Orthosilikat und Kalk zu bestehen schien. Die Schätzung ist nur angenähert. Es ist zu bemerken, daß während bei  $0.5 \text{ Al}_2\text{O}_3$  das Tricalciumsilikat auf  $90\text{—}95\%$  oder



mehr der gesamten Beschickung ansteigt, bei 5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  es auf etwa 70% gefallen ist. In der binären Reihe gab eine Änderung von 1% in der Konzentration an jeder Seite von  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  einen kleinen Überschuss von Kalk oder Orthosilikat, während die Hauptmenge der Substanz aus der schwach doppelbrechenden, optisch negativen Phase bestand. Wir können deswegen  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  als

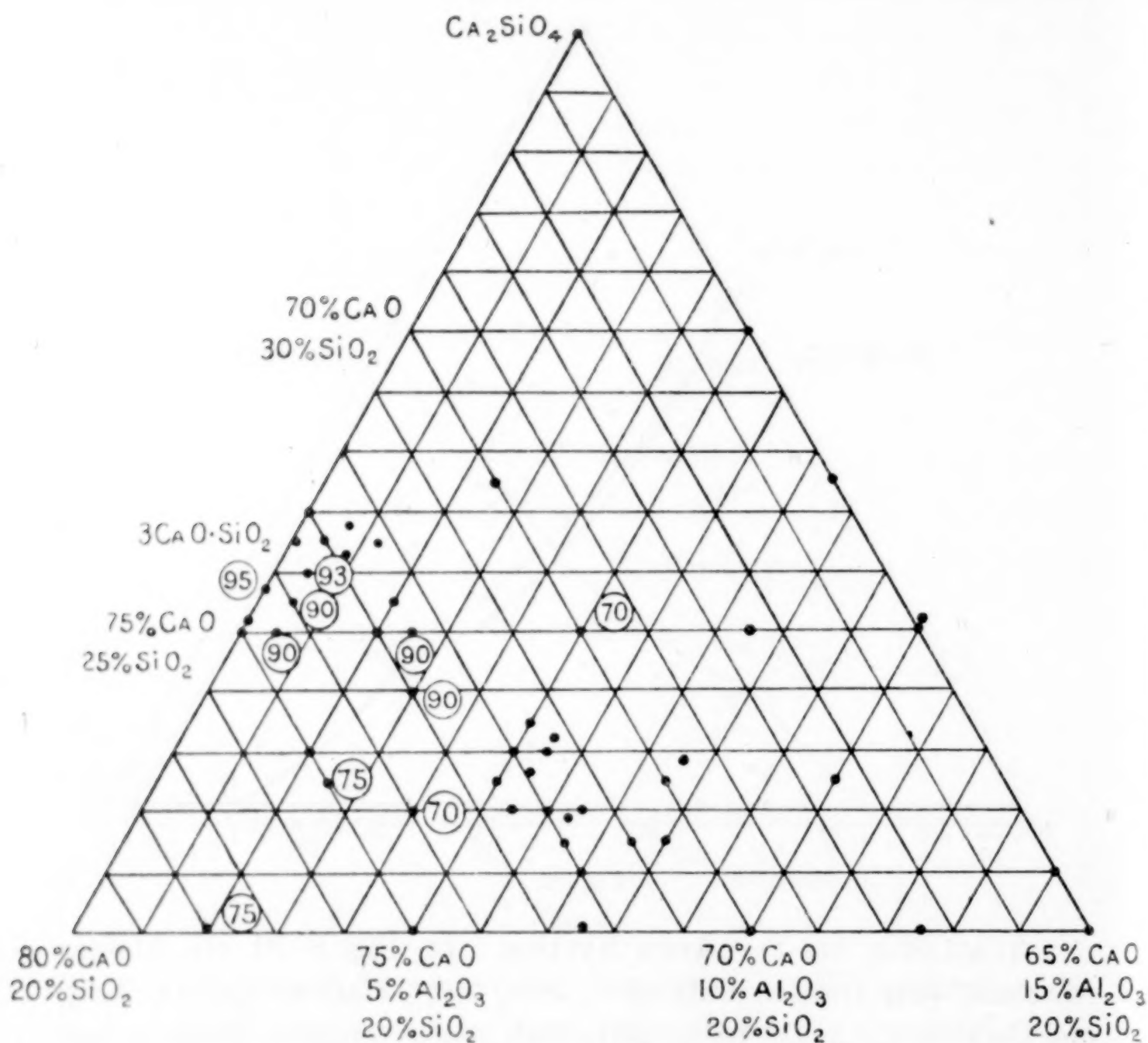


Fig. 8.

bestimmte Verbindung betrachten, obwohl wir bis jetzt noch nicht imstande gewesen sind, es vollkommen frei von reinem Kalk oder Orthosilikat oder gut kristallisiert zu erhalten. In der Tat werden die Beobachtungen seines optischen Charakters mit dem Mikroskop zunehmend schwieriger, wie sich die Zusammensetzung der Homogenität nähert, weil die Kristallmasse aus außerordentlich feinen Körnern besteht, die ein sehr verworrenes Gemisch bilden. Ähnliche

Erscheinungen haben sich auch häufig früher gezeigt sowohl bei unseren eigenen Untersuchungen, sowie nach den Literaturangaben über ähnliche Arbeiten bei niederer Temperatur: je reiner die Substanzen, um so schwieriger ist es oft, gut ausgebildete individuelle Kristalle derselben zu erhalten. Wir haben keinen Beweis dafür, daß Tricalciumsilikat feste Lösungen mit Tonerde, Kalk oder Orthosilikat bildet. Auch wird keine feste Lösung mit Ferrioxyd gebildet.

Mit der vorhandenen Ausrüstung ist es bisher nicht möglich gewesen, den genauen Verlauf der Grenzkurven 18—16, 18—17 zu bestimmen. Aber in dem unteren Teil dieses Feldes, d. h. in der Nachbarschaft der Quintupelpunkte 16 und 17 wurden Produkte erhalten, die  $3\text{CaO}.\text{SiO}_2$  als primäre Phase enthielten.

Es ist wünschenswert, die genaue Richtung dieser Grenzkurven und die genaue Lage des Quintupelpunktes 18 zu kennen. Dieses kann jetzt nicht mit Genauigkeit erreicht werden, aber nach theoretischen Überlegungen muß Punkt 18 auf oder sehr nahe der Temperatur fallen, die dem Punkt *L* im binären System entspricht, d. h. bei  $1900^\circ$ , und Abschreckungen aus dem Iridiumofen zeigen, daß diese Angabe ziemlich richtig ist. Nach dem unteren Teil des Feldes, wo wir die Grenzkurven bestimmt festlegen konnten, und aus dem allgemeinen Verlauf der Oberflächen ist es wahrscheinlich, daß das Feld für Tricalciumsilikat ungefähr die Form hat, welche wir diesem Stoff zuerteilt haben. Es mag sich vielleicht bei den höheren Temperaturen als etwas breiter erweisen, aber der experimentelle Beweis hierfür ist zurzeit nur sehr schwierig zu erlangen, und die oben erwähnten Andeutungen stützen diese Ansicht nicht. In bezug auf das Zementproblem bleiben die praktischen Ergebnisse unbeeinflusst davon, ob man die Lage des Punktes 18 verschieben oder den oberen Teil des Feldes für  $3\text{CaO}.\text{SiO}_2$  verbreitern muß.

In Fig. 9 zeigen die Punkte die Gemische an, in denen  $3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$  als eine der Phasen vorkommt. Ein Kreis an Stelle des Punktes bedeutet, daß die Identifizierung nicht absolut, sondern nur sehr wahrscheinlich war. Die Kristalle sind in solchen Fällen zu klein für eine positive Identifizierung gewesen, aber diejenigen optischen Eigenschaften, die bestimmt werden konnten, stimmten mit denen von  $3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$  überein. Da diese Phase in sehr kleiner Menge als Teil des eutektischen Rückstandes auftritt, so ist sie natürlich feinkörnig und nur schwierig mit Sicherheit zu identifizieren. Da aber zwei von den drei wahrscheinlichen Phasen positiv



identifiziert sind, so kommt auch den Andeutungen für die dritte ein hoher Grad von Wahrscheinlichkeit zu.

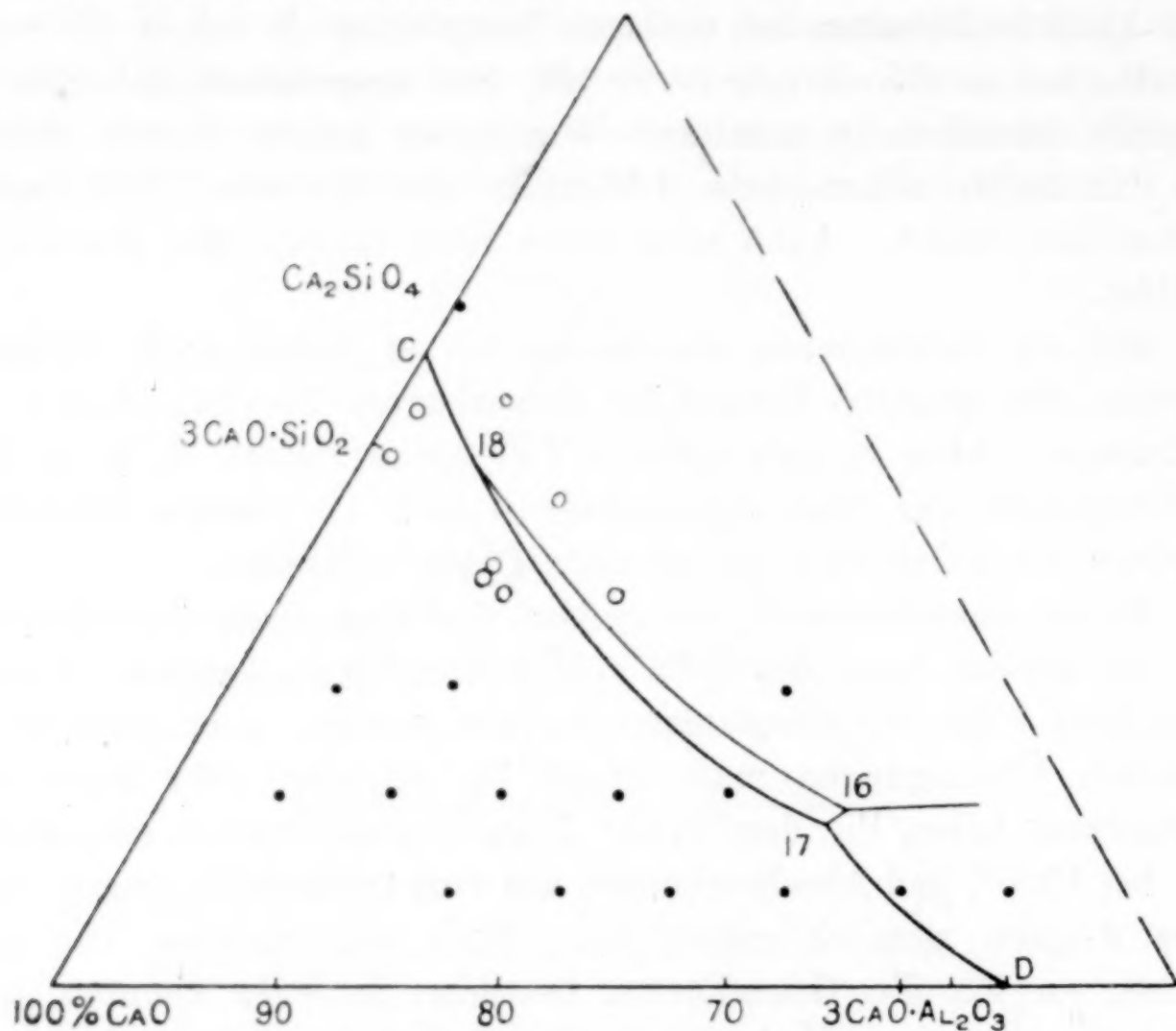


Fig. 9.

#### Allgemeine Bemerkungen über das ternäre System. Kristallisationskurven für die Zementklinker.

Wenn eine Probe der Zusammensetzung 8.5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 68.6%  $\text{CaO}$  und 22.9%  $\text{SiO}_2$  (Punkt *M*, Fig. 10) vollständig geschmolzen und dann normal, d. h. ohne Unterkühlung, erstarren gelassen wird, so treten die folgenden Änderungen ein: In dem Gebiet von *M*, wo die ersten Kristalle erscheinen, kristallisiert  $\text{CaO}$ , bis die Zusammensetzung der Schmelze die Grenzkurve bei *N* erreicht. Hier beginnt  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  sich abzuscheiden und die Konzentration der Schmelze beginnt, der Grenzkurve zu folgen, wobei sowohl  $\text{CaO}$  wie  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  kristallisieren. Nach dem Verlauf der Grenzkurve, wie sie hier gezeichnet wurde, ist es wahrscheinlich, daß die Kristallisationskurve gerade das Feld für  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  kreuzt und nach unten der Grenzkurve 18 bis 16 folgt, indem Erstarrung eintritt bei Punkt 16 zu einem Gemisch von  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ,  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  und  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ . Es können Zusammensetzungen angewandt werden, für die die Kristallisations-

kurve der Linie 18—17 folgt, ohne das Feld für  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  zu kreuzen; aber solche Gemische werden wahrscheinlich das Problem der Zementklinker nicht berühren. Beim abermaligen Schmelzen treten die Änderungen in der umgekehrten Reihenfolge auf. So wird sich in jedem Zement, dessen Zusammensetzung innerhalb des Feldes  $vxyz$  und unterhalb der Grenzkurve 18—17 liegt, zuerst

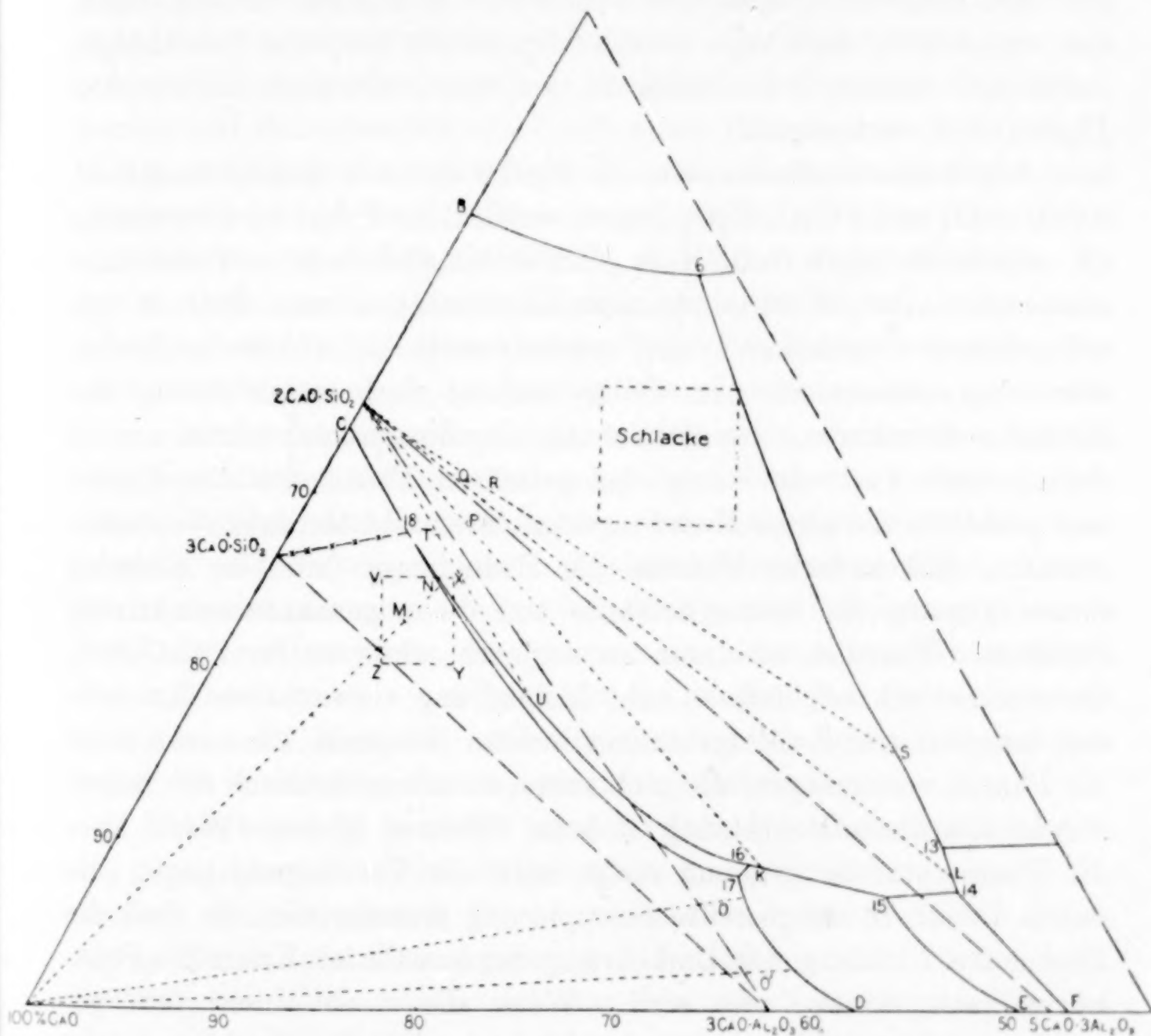


Fig. 10.

freier Kalk kristallisch abscheiden, und bei weiterem Fortschreiten der Kristallisation wieder gelöst werden unter Bildung von Tricalciumsilikat. Nachdem der Überschuss von CaO gelöst ist, wird das Orthosilikat sich entlang der Kurve 18—16 ausscheiden. Konzentrationen, die in der oberen rechten Ecke von  $vxyz$  oberhalb der Kurve 18—16 liegen, werden  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  als primäre Phase haben, wie z. B. in dem Falle der benachbarten Zusammensetzung  $T$ . Wenn das Gemisch  $T$  zu erstarren beginnt, so scheidet sich als primäre



Phase  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  aus und dieses setzt sich solange fort, bis die Grenzkurve bei  $U$  erreicht ist. Von  $U$  nach 16 kristallisieren  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  und  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ; das Produkt wird bei 16 fest zu einem Gemisch von  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ,  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  und  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ . Zwischen den Grenzkurven 18—16 und 18—17 würde  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  die primäre Phase sein, aber bald würde sich  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  mit ausscheiden.

Mit anderen Worten, alle Gemische, die in dem Dreieck liegen, das man erhält, wenn man  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ,  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  und  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  verbindet, werden bei Punkt 16 zu einem Gemisch dieser drei Phasen sich verfestigen.

Alle Konzentrationen (wie z. B. Fig. 10  $x$ ), die in dem Dreieck  $\text{CaO}$ ,  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  und  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  liegen, werden bei Punkt 17 fest werden zu einem Gemisch von Kalk, Tricalciumsilikat und Tricalciumaluminat. Der Wechsel in der Konzentration von  $\text{CaO}$  in geschmolzenen Gemischen von Portlandzement innerhalb des Rechtecks  $vxyz$  verändert nur wenig entlang dem ersten Zweig der Kristallisationskurve. Die Beziehung der Zementkonzentrationen ist derart, daß nur sehr wenig der primären Phase sich ausscheidet und praktisch die ganze Masse in sekundären und tertiären Kristallen erstarrt. Mit anderen Worten, die Bedingungen sind im höchsten Grade günstig für kleine Kristalle und die sogenannte eutektische Struktur. Überdies ist daran zu erinnern, daß es für  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  charakteristisch ist, daß es sehr kleine, eng verwachsene Kristalle mit komplizierter Zwillingsbildung liefert. In praxi kann man nicht die Phasen voraussagen, die sich zuerst in einem Gemisch der reinen Oxyde der Zusammensetzung  $M$  beim Erhitzen bilden. Wenn aber die Temperatur hoch genug steigt, wird die Vereinigung gegen die durch Punkt 16 dargestellte Gruppierung fortschreiten, so daß die allgemeine Richtung die Umkehrung der erwähnten Kristallisationskurve nach  $N$  usw. sein wird. Wenn die Probe nicht fein gemahlen und sorgfältig gemischt ist, so wird die Reaktion nicht prompt vorwärts gehen können, und es entsteht ein schlechtes Produkt, das einen Überschufs von nicht gebundenem Kalk enthält. In ähnlicher Weise entsteht, wenn die Temperatur zu niedrig ist, ein Überschufs von ungebundenem, sogenanntem amorphen Kalk, d. h. von sehr feinkörnigen Kalkkristallen.

Alle Konzentrationen innerhalb des Dreiecks  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - 5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$  wie z. B. das Gemisch  $P$  Fig. 10 werden im Quintupelpunkt 15 zu einem Gemisch von  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  und  $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$  erstarren.

In diesem Feld tritt ein sehr interessanter Fall auf, der der Aufmerksamkeit der Petrologen besonders empfohlen sei. Er stellt den interessanten Fall einer stabilen Phase dar, die aus einem sich abkühlenden Magma sich abscheidet, um bei niedriger Temperatur wieder aufgenommen zu werden und um dann in anderen Beziehungen noch tiefer wieder aufzutreten. Alles dieses erfolgt ohne Unterbrechung der normalen Abkühlung und ohne Einführung irgendeines äußeren störenden Faktors. Die Kalkkristalle, die sich zuerst z. B. aus dem durch *O* dargestellten Gemisch abscheiden, werden auf der Grenzkurve 17—*D* unter Bildung von  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  wieder aufgelöst, der letzte Rest des freien Kalks verschwindet beim Quintupelpunkt 17, und die Masse wird erst beim Punkte 16 zu einem Gemisch von  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ,  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  und  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  erstarren. In Systemen von mehr als drei Komponenten, zu denen alle Gesteine gehören, wird diese Erscheinung der Resorption wahrscheinlich häufiger auftreten, als in den gewöhnlichen Dreikomponentensystemen. Es ist auch zu bemerken, daß entlang allen diesen Grenzkurven zwei Kristallarten sich nebeneinander abscheiden, ein Verhalten, dem man bisweilen die Hervorbringung der eutektischen Struktur zuschreibt, und daß man hierfür als charakteristisch annimmt. Natürlich hat eine derartige Charakterisierung nur Bedeutung in einem Zweikomponentensystem. In Systemen aus vielen Komponenten würde eine solche Struktur — selbst wenn sie nachweislich charakteristisch wäre, was für Gesteine noch unsicher ist — nicht notwendigerweise die eutektische Zusammensetzung definieren.

Nebenbei mag bemerkt werden, daß die Kristallisationskurve des Gemisches *O'* nicht fortschreitet bis zum Quintupelpunkt 17, sondern die Grenzkurve *D*—17 verläßt und das Feld für  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  kreuzt, die Grenzkurve 16—15 trifft und bei 15 fest wird. In ähnlicher Weise würde sich aus dem durch *R* dargestellten Gemisch zuerst  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  abscheiden, worauf die Kristallisationskurve der Grenzkurve zwischen  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  und Orthosilikat bei *S* begegnen würde, und schließlich würde wahrscheinlich Erstarrung eintreten bei 13 zu einem Gemisch von Orthosilikat,  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  und  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ .

Aus theoretischen Überlegungen sollten die Punkte 13 und 14 nicht die Beziehung zueinander haben, die in diesem Diagramm dargestellt ist, ohne eine weitere Phase in der Nachbarschaft von Punkt 13, die ein sorgfältiges Nachsuchen bisher noch nicht mit hinreichender Sicherheit zur Identifizierung zutage gefördert hat.



Das von den Quintupelpunkten 8, 9 und 10 eingeschlossene Feld gehört gleichfalls zu einer Kristallart, deren Zusammensetzung bisher noch nicht bestimmt ist, und eine neue Phase tritt auf bei  $\text{CaO}$  25%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  65% und  $\text{SiO}_2$  10%, die bisher noch nicht identifiziert ist.

Die Phase  $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$  besitzt ein kleines Feld in der Nähe des Punktes 6, welches jedoch in den Figg. 5 u. 10 nicht angedeutet ist.

Diejenigen Grenzkurven, die sich durch eine doppelte Krümmung auszeichnen, werden ohne Zweifel ihre Erklärung finden nach einem weiteren Studium der Kurven und der benachbarten stabilen Phasen.

Es bleibt auch noch zu untersuchen, in welchem Umfange sich die verschiedenen Formen von Calciumorthosilikat in bezug auf ihre Eigenschaften zur Bildung von Zement unterscheiden. Auch ist nicht bekannt, in welchem Umfange die hier dargestellten Beziehungen durch die Verunreinigungen der industriellen Klinker beeinflusst werden. Es ist höchst unwahrscheinlich, daß dadurch eine fundamentale Änderung eintritt, aber es würde nicht angebracht sein, die obigen Beispiele für Kristallisationskurven auf ein System anzuwenden, das andere Komponenten enthält, bis der Einfluß solcher Komponenten mit Bestimmtheit festgelegt ist, gerade so, wie es sich jetzt als kurzsichtig erwiesen hat, die Existenz von Tricalciumsilikat zu leugnen, weil es sich aus Gemischen von reinem Kalk und reiner Kieselsäure nicht bildet.

Aus den bis jetzt erhaltenen Aufschlüssen ergibt sich klar, daß das Endprodukt der Kristallisation im hohen Maße beeinflusst wird durch relativ kleine Unterschiede im Kalkgehalt der Klinker. Ein Unterschied von etwa 5% im Gehalt an Kalk schließt alle fünf Möglichkeiten ein, die durch die Kristallisationskurven von  $Z$ ,  $M$ ,  $P$ ,  $T$  und  $R$  gegeben werden. Es kann auch scheinen, daß das Feld  $vwxyz$  in seiner Kalkkonzentration zu hoch ist. Wir haben bisher keine Versuche gemacht, um nachzuweisen, daß die Fläche  $vwxyz$  die Gemische einschließt, welche den besten reinen Zementklinker liefern. Es wurde an diesem Platze nach RICHARDSON'S Angaben<sup>1</sup> angebracht. Allgemein wird auch angenommen, daß  $\text{MgO}$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  das  $\text{CaO}$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ersetzen können; doch haben wir bis jetzt keine Angaben über die Gültigkeit dieser Annahme.

Nachdem die Gleichgewichtsbedingungen annähernd aufgestellt sind, ist es eine relativ einfache Angelegenheit, Zementklinker herzustellen, die freien Kalk enthalten (Gemische innerhalb des Drei-

<sup>1</sup> „The Constitution of Portland Cement“, CLIFFORD RICHARDSON, Cement, Bd. V, S. 316 (1904).

ecks  $\text{CaO} - 3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ) und Klinker, die keinen freien Kalk enthalten (Konzentrationen innerhalb des Dreiecks  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - 3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ); in diesen beiden Fällen ist die Tonerde ganz oder z. T. als  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  vorhanden. Oder man kann auch Klinker herstellen, die dem Gemisch *R* ähnlich sind mit den Komponenten  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ,  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ <sup>1</sup> und  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , aber ohne  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ; oder Gemische wie *P*, deren Endkristallisation Produkte von  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ,  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  und  $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$  liefert. Aus solchen Klinkern könnte man leicht die Entscheidung treffen, wo die Grenzkonzentrationen liegen, aus denen man die besten Zementklinker erhält. Bei solchen Versuchen ist es aber durchaus notwendig, daß die Zeitdauer hinreichend groß ist, damit sich ein Gleichgewicht einstellen kann. Es wird auch notwendig sein, die Rolle von Eisenoxyd und Magnesia sowie ihren Einfluß auf die angegebenen Kristallisationskurven zu untersuchen.

In dem Falle der Schlackenzemente, wenn wir diesen ungefähr die Zusammensetzung zuschreiben, die durch das punktierte Quadrat im Diagramm angegeben ist, wird die Zusammensetzung von sehr großer Wichtigkeit sein. Nach dem Theorem von VAN RIJN VAN ALKEMADE sollte auf der Grenzkurve 6—13 (Fig. 5) dort ein Maximum vorhanden sein, wo die punktierte Linie, die  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  und  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  verbindet, diese schneidet. Alle Gemische oberhalb dieser Linie werden als Produkte der Endkristallisation  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ , Calciumorthosilikat und Calciummetasilikat liefern, während Konzentrationen unter dieser Linie zu  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ , Calciumorthosilikat und  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  erstarren. Der Unterschied in der chemischen Natur dieser beiden Endprodukte ( $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$  und  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ) ist sehr groß, viel größer als irgendwelche Änderungen, die durch ähnliche Konzentrationsunterschiede in der Portlandzementregion hervorgerufen werden.

#### Übersicht über frühere Arbeiten.

Der Versuch, eine ausgedehnte Übersicht über frühere Untersuchungen zu geben, ist in einer vorläufigen Mitteilung nicht angebracht; doch ist es von Wichtigkeit, die früheren Arbeiten in aller Kürze darzulegen.

<sup>1</sup> Nach der Lage der Punkte 13 und 14 scheint es möglich zu sein, daß die Phase  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  schließlich aus Konzentrationen außerhalb des Dreiecks  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ,  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  und  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  verschwindet, indem  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ,  $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  als Endprodukt bleiben.



Die wichtigste von diesen ist natürlich LE CHATELIERS Abhandlung über hydraulische Zemente.<sup>1</sup> In Kürze war seine Schlussfolgerung, daß der Klinker aus  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  (Tricalciumsilikat) und  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  (Tricalciumaluminat) bestände. Er konnte  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  durch Schmelzen der Oxyde nicht herstellen, aber er glaubte es erhalten zu haben durch Zersetzung eines geeigneten Gemisches der Chlorosilikate  $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2$  mit Dampf. Das so gewonnene Produkt enthielt noch 1.2% Cl und konnte zum Zwecke der Definition nicht als homogen erwiesen werden; gleichfalls konnte er keinen anderen Aufschluß über seine Eigenschaften erhalten als die Reaktion mit Wasser, es war „volumenkonstant“, während die geschmolzenen Gemische dies nicht waren.

Durch Schmelzen erhielt er verschiedene Aluminate, von denen nur das  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  hier von Interesse ist. Dies erwies sich als das schmelzbarste der Aluminate. Obwohl er es nicht in reiner Form erhielt, schloß er aus Analogie mit den Bariumaluminaten, daß  $3\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  die nächste definierte Verbindung dieser Oxyde sei.

Die NEWBERRYS<sup>2</sup> scheinen sich auch darauf beschränkt zu haben, festzustellen, ob das Material bei der Behandlung mit Wasser „volumenkonstant“ war. Sie nahmen an, daß Zementklinker aus  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  und  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  beständen. Diese letztere Verbindung ist auch unserem sorgfältigsten Suchen entgangen, und wir können nicht an ihre Existenz glauben. Von den zwei Komponenten, auf deren Individualität aus der Reaktion mit Wasser geschlossen wurde, ist die eine wirklich vorhanden, die andere aber nicht.

Später veröffentlichte RICHARDSON<sup>3</sup> die Ergebnisse einer langen mühevollen Untersuchung über die binären und ternären Gemische, die vermutlich Portlandzement zusammensetzen; sein wesentlicher Schluß war, daß die Klinker hauptsächlich aus einer festen Lösung von  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  in  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  beständen. Dieser Schluß muß jetzt als irrtümlich betrachtet werden; er ist darauf zurückzuführen, daß die älteren petrographischen Methoden nicht imstande waren, diese sehr feinkörnigen kristallinen Aggregate zu enträtseln.

BOUDOUARD<sup>4</sup> suchte eine verständliche Ansicht über das ganze System von ternären und binären Gemischen durch Schmelzstudien mit Segerkegeln zu erhalten. Aus Ursachen, die bereits in ihren

<sup>1</sup> *Annales des mines* 1887, 345.

<sup>2</sup> *J. Soc. chem. Ind.* 16 (1897), 887.

<sup>3</sup> *Cement* 4 (1903), 276 ff.

<sup>4</sup> *Rev. de Metall.* 1905, 462.

Einzelheiten mitgeteilt sind,<sup>1</sup> müssen die Verfahren, die er zur Identifizierung der wesentlichen Verbindungen und zur Bestimmung ihrer Bildungstemperaturen und Stabilität benutzte, als vollkommen unzuverlässig betrachtet werden, so daß sie nicht weiter besprochen zu werden brauchen.

Die vollständige Liste der Verbindungen von Kalk, Kieselsäure und Tonerde, die von den erwähnten Forschern vorgeschlagen wurde, ist in der folgenden Tabelle enthalten, in der diejenigen Verbindungen, die als wesentliche Bestandteile des Portlandzementes betrachtet werden, in jedem Fall kursiv gedruckt sind.

Tabelle 1.

LE CHATELIER	BOUDOUARD	NEWBERRY	RICHARDSON	Geop. Lab.
$\text{CaO.SiO}_2$	$\text{CaO.SiO}_2$	—	$\text{CaO.SiO}_2$	$\text{CaO.SiO}_2^1$
<i>2 CaO.SiO<sub>2</sub></i>	<i>2 CaO.SiO<sub>2</sub></i>	<i>2 CaO.SiO<sub>2</sub></i>	<i>2 CaO.SiO<sub>2</sub></i>	<i>2 CaO.SiO<sub>2</sub></i> <sup>2</sup>
<i>3 CaO.SiO<sub>2</sub></i>	<i>3 CaO.SiO<sub>2</sub></i>	<i>3 CaO.SiO<sub>2</sub></i>	<i>3 CaO.SiO<sub>2</sub></i>	<i>3 CaO.SiO<sub>2</sub></i> <sup>3</sup>
—	—	—	—	$3 \text{CaO.5 Al}_2\text{O}_3^4$
$\text{CaO.Al}_2\text{O}_3$	$\text{CaO.Al}_2\text{O}_3$	$\text{CaO.Al}_2\text{O}_3$	$\text{CaO.Al}_2\text{O}_3$	$\text{CaO.Al}_2\text{O}_3$
—	—	—	—	$5 \text{CaO.3 Al}_2\text{O}_3^5$
<i>(3 CaO.2 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)</i>	—	—	—	—
—	<i>(2 CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)</i>	<i>(2 CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)</i>	—	—
<i>3 CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	<i>3 CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	—	<i>3 CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	<i>3 CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i> <sup>6</sup>

<sup>1</sup> 2 Formen. — <sup>2</sup> 4 Formen. — <sup>3</sup> Zerfällt bevor die Schmelztemperatur erreicht ist. — <sup>4</sup> 2 Formen. — <sup>5</sup> 2 Formen. — <sup>6</sup> Beim Schmelzpunkt unbeständig.

Die in Klammern eingeschlossenen Formeln haben sich bisher bei unserer Untersuchung nicht gezeigt und scheinen durch experimentelle Beweise nicht gestützt. Mit Ausnahme von BOUDOUARD hat keiner der früheren Untersucher Temperaturmessungen zu machen versucht, auch waren nicht die Beziehungen zu den verschiedenen binären Komponenten bestimmt. Alle Forscher beobachteten das „Verstäuben“ des Calciumorthosilikats und LE CHATELIER schrieb es einem Polymorphismus zu. Die Zersetzung von Tricalciumsilikat konnte erst festgestellt werden, nachdem ein Ofen, der bei diesen hohen Temperaturen noch stand hielt, hergestellt war. Auch die Zersetzung von  $3 \text{CaO.Al}_2\text{O}_3$  ist in ihren Wirkungen auf die Reaktionen im ternären System sehr wichtig.

Bei keiner der früheren Untersuchungen ist genügend Gewicht auf die Tatsache gelegt worden, daß in einem ternären System das

<sup>1</sup> Ref. Amer. Journ. Sci. 22, 268.



Endprodukt, abgesehen von einigen ganz besonderen Fällen, immer aus wenigstens drei festen Phasen besteht. Ob diese drei festen Phasen mit Wasser reagieren, ähnlich wie Gemische von zwei binären Phasen, kann, nur durch den Versuch entschieden werden. Aus diesem Grunde haben wir die Reaktion mit Wasser als eine ungenügende Prüfung auf chemische Individualität betrachtet.

Das wesentliche Problem für ein solches Oxydgemisch besteht darin, die Wechselbeziehungen der Phasen des ternären Systemes zu bestimmen. Mit dieser Absicht wurden die binären Systeme zuerst untersucht, und es ist zu hoffen, daß die vorliegende Mitteilung zur Aufklärung der Natur der Zementklinker beiträgt und zur Aufstellung zuverlässiger Normalien sowie zur Verbesserung der Bestimmungsmethoden für die Brauchbarkeit der Handelsprodukte Veranlassung gibt.

### Optische Untersuchungen.

Für die zufriedenstellende Lösung des Gleichgewichtsproblems in irgendeinem physikalisch-chemischen System unter verschiedenen Bedingungen sind drei verschiedene Untersuchungsmethoden — chemische, thermische und optische — wesentlich und gewöhnlich auch ausreichend. Von diesen wird durch die erste die genaue Menge der chemischen Elemente im System festgestellt, die zweite ergibt die Temperaturen, bei denen Änderungen im Energieinhalt des Systems eintreten, während die dritte die verschiedenen Arten von Substanz (Kristalle, Glas) die sich bilden, ihre relativen Mengen in der Masse (Kristallzusammensetzung) und ihre räumlichen Beziehungen zueinander (Gefüge) erkennen läßt. Diese drei Arbeitsmethoden sind nicht vollkommen unabhängig voneinander. Keine von ihnen allein genügt, um das fragliche Problem zu lösen. In gewissem Umfange greifen sie aufeinander über, und die Daten der einen dienen dazu, die der anderen zu stützen und zu ergänzen.

Bei der wirklichen Untersuchung eines Systemes kristallisierter Substanzen und ihres Verhaltens unter verschiedenen Bedingungen besteht der erste Schritt gewöhnlich in der Bestimmung der chemischen Zusammensetzung und einiger ihrer hervorstechenden physikalischen Eigenschaften; der zweite lokalisiert und deutet die chemischen und physikalischen Änderungen, die beim Erhitzen und Abkühlen eintreten. Jede Zustandsänderung beim Erhitzen oder Abkühlen ist von einer Wärmetönung begleitet, die nach thermischen Methoden aufgefunden werden kann, und durch die die Temperatur-

grenzen festgestellt werden, innerhalb derer die verschiedenen Kristalle im System stabil sind.

Diese Substanzen werden erkannt und bestimmt mit Hilfe des petrographischen Mikroskopes. Bei jedem Präparat, das einer bestimmten Wärmebehandlung unterworfen wird, werden die optischen Eigenschaften jedes vorhandenen Stoffes zuerst getrennt bestimmt und dies genügt für die folgende Identifizierung der Stoffe. Geschieht dies nicht, so kann man durch das Mikroskop nur die Substanzen unterscheiden, sie aber nicht identifizieren. Aus diesem Grunde ist es notwendig, bevor man die Untersuchung irgendeines chemischen Systemes beginnt, innerhalb dessen sich verschiedene Stoffe mit unbekannten optischen Eigenschaften bilden können, mit den einfachen Systemen zu beginnen, die es zusammensetzen und aus denen nur ein oder zwei Stoffe möglicherweise gebildet werden können. Nachdem diese sorgfältig untersucht und die Eigenschaften eines jeden Stoffes festgelegt sind, kann man an das umfangreichere System herangehen, da man sichere Kenntnis der daran beteiligten Bestandteile besitzt. Dieser Plan wurde bei der Untersuchung des Portlandzementproblemcs eingehalten.

Die Erfahrung hat gezeigt, daß künstliche Präparate, besonders Silikate, gewöhnlich außerordentlich feinkörnig sind und infolgedessen besondere Methoden zu ihrer Bestimmung unter dem Mikroskop erfordern. Diese Verfahren sind neuerdings soweit entwickelt und geprüft worden, daß es nunmehr möglich ist, alle wesentlichen optischen Konstanten eines einzelnen klaren Kornes zu bestimmen, das nur einige Hunderstel Millimeter im Durchmesser mißt.

Die Produkte werden gewöhnlich in Form eines Pulvers untersucht, das man durch leichtes Zerklopfen (nicht Reiben oder Mahlen) eines kleinen Stückes des Präparates mit einem Pistell im Achatmörser erhält. Ein kleiner Teil des fein verteilten Pulvers wird auf ein Objektglas gebracht, wo man es mit einer Flüssigkeit von bekanntem Brechungsindex umgibt. Dünnschliffe des Präparates werden nur selten gemacht, da aus verschiedenen Gründen das Pulver für solche Bestimmungen besser geeignet ist: Es kann in wenigen Sekunden hergestellt werden; es ist leicht zu handhaben, indem ein einzelnes Korn, das sich in der Flüssigkeit herumrollen läßt, oft zur Bestimmung einer Anzahl verschiedener optischer Konstanten dienen kann; beim Eintauchen in eine brechende Flüssigkeit, deren Brechungsvermögen dem von einer der vorhandenen Phasen gleich ist, verschwindet diese Phase praktisch, und die noch



sichtbaren Phasen treten um so besser hervor, was besonders für Prüfungen auf Homogenität von Wichtigkeit ist. Die Anwendung des Pulvers jedoch schließt zufriedenstellende Untersuchungen über das Gefüge des Präparates aus. Für diesen Zweck sind Dünnschliffe besser geeignet, aber bei den meisten Gleichgewichtsuntersuchungen dieser Art ist das Gefüge der verschiedenen Phasen oder ihre räumliche Beziehung von untergeordnetem Wert, so daß sie gewöhnlich vernachlässigt werden kann. Für ein besonderes Studium des Gefüges sind verhältnismäßig große Beschickungen des Ofens erforderlich, die in der Tat zu groß sind, um ausreichende thermische Messungen zu ermöglichen.

Bei künstlichen Silikatpräparaten, deren Korngröße sich nach Hundertsteln von Millimetern bemisst, haben sich die folgenden Verfahren als am besten geeignet für die Bestimmung der optischen Eigenschaften erwiesen.

**Brechungsindizes.** Bei Messungen an künstlichen Silikatpräparaten werden gewöhnlich die folgenden Konstanten numerisch gemessen. Brechungsindex, Doppelbrechung, Winkel der optischen Achsen, Auslöschungsschiefe, Spaltungswinkel. Die anderen optischen Eigenschaften, wie Kristalltracht, Farbe, Pleochroismus, Absorption, optischer Charakter, Dispersion der Bisektrizen und der optischen Achsen werden gewöhnlich durch direkte Prüfung bestimmt, aber nicht numerisch gemessen. Von diesen optischen Eigenschaften ist ohne Frage der Brechungsindex die nützlichste, und glücklicherweise läßt gerade diese Größe sich am leichtesten mit einem hohen Grade von Genauigkeit bestimmen. Dies geschieht durch die Eintauchmethode,<sup>1</sup> bei der feine Teilchen der Substanz mit einem Tropfen Flüssigkeit von bekanntem Brechungsindex umgeben werden. Indem man schief einfallendes Licht oder die BECKESche Lichtlinie verwendet, ist es möglich mit einem Blick zu entscheiden, ob der Brechungsindex größer, kleiner oder gleich dem der Flüssigkeit ist. Hat man eine Reihe von verschieden brechenden Flüssigkeiten<sup>2</sup> zur Hand, so ist

<sup>1</sup> O. MASCHKE, *Pogg. Ann.* **145** (1872), 565; *Wied. Ann.* **11**, 722. — J. THOULET, *Bull. Soc. Min. Franç.* **3** (1880), 62. — H. AMBRONN, *Ber. Sächs. Ges. d. Wiss., math.-phys. Kl.* 1896. — J. L. C. SCHROEDER VAN DER KOLK, *Zeitschr. f. wiss. Mikroskop.* **8** (1898), 458. — F. E. WRIGHT, *Amer. Journ. Sci.* [4] **17** (1904), 385. — *Tscherm. Min. Petr. Mitt.* **20** (1901), 239.

<sup>2</sup> Die folgende Reihe von Flüssigkeiten zur Bestimmung der Brechungsindizes ist neuerdings in unserem Laboratorium dargestellt worden; sie liefert zufriedenstellende Ergebnisse. Sie unterscheidet sich von früheren Reihen durch eine kleinere Anzahl von Flüssigkeiten und ihre relativ niedrige Disper-

es möglich, den Brechungsindex eines klaren isolierten Kornes, der nur wenige Tausendstel Millimeter Durchmesser besitzt, zu bestimmen. Der Fehler einer solchen Bestimmung bei gewöhnlicher schneller Arbeit ist geringer als  $\pm 0.005$ , während bei Anwendung von monochromatischem Licht und mit ausgewählten klaren Körnern der Fehler auf  $\pm 0.001$  verringert werden kann. Wenn das Korn anisotrop ist, so kann man die drei Hauptbrechungsexponenten  $\alpha, \beta, \gamma$  bestimmen, indem man das Korn in eine solche Lage bringt, daß die eben polarisierten Lichtwellen aus dem unteren Nicol parallel zu einer der drei Ellipsoidenachsen durchgelassen werden. Aus diesen drei angenäherten Werten von  $\alpha, \beta$  und  $\gamma$  kann die Doppelbrechung und der Winkel der optischen Achsen roh berechnet werden, die man beide durch direkte Messung an einem geeigneten Schnitt kontrollieren kann.

Die Hauptschwierigkeit bei der Messung von Brechungsindizes kleiner Körner besteht in der mechanischen Teilung; die Körner kommen häufig in feinen übergreifenden Aggregaten vor, die vielfach in Glas eingebettet sind; unter diesen Umständen ist es keine leichte Aufgabe, ein klares isoliertes Korn zu erhalten, mit dem zufriedenstellende Messungen ausgeführt werden können.

Doppelbrechung. Die Messung dieser Eigenschaft bedingt zwei getrennte Bestimmungen: 1. die Dicke des Kornes oder der Platte, die beobachtet wird, und 2. die Bestimmung der Gangdifferenz der durchgehenden Lichtwellen. Das einfachste Verfahren, die Dicke einer Platte oder eines Kornes zu messen, besteht darin, daß man mit einem stark vergrößernden Objektiv zuerst die obere und dann die untere Fläche scharf einstellt, wie sie durch das Korn oder die Platte selbst erscheint. Die Größe der Bewegung der

sion. Die Präparate waren bezogen von Merck u. Co.; ihre Brechungsindizes sind an einem Totalrefraktometer im Natriumlicht bestimmt. Die Flüssigkeiten bewahrt man zweckmäßig in kleinen Tropfflaschen mit eingeschliffenem Tropfer aus Glas und Kappe auf, so daß durch die beiden Schlitze die Verdunstung verhindert wird. Die Reihe von Flüssigkeiten ist so hergestellt, daß jede folgende Flüssigkeit einen um 0.005 höheren Brechungsindex hat als die vorhergehende. Folgendes sind die Gemische:

## Brechungsindex

## Flüssigkeiten

1.450 — 1.475

Gemische von Petroleum und Terpentin

1.480 — 1.535

Terpentin und Äthylenbromid

1.540 — 1.635

Nelkenöl und  $\alpha$ -Monobromnaphthalin

1.640 — 1.655

 $\alpha$ -Monobromnaphthalin und  $\alpha$ -Monochlornaphthalin

1.660 — 1.740

 $\alpha$ -Monobromnaphthalin und Methylenjodid



feinen Einstellungsschraube bei dieser Operation ist die scheinbare Dicke der Platte oder des Kornes, vorausgesetzt natürlich, daß die Schraube zur Feineinstellung genau konstruiert ist, was leider bei vielen Mikroskopen nicht zutrifft. Die wahre Dicke erhält man durch Multiplikation der scheinbaren Dicke mit dem mittleren Brechungsindex der Platte. Die Erfahrung hat gezeigt, daß unter diesen Bedingungen ein Fehler von 5 % und selbst 10 % möglich ist, besonders wenn die Platte sehr dünn ist. Bei dickeren Platten oder Körnern ist der prozentische Fehler entsprechend kleiner. Um größere Genauigkeit zu erreichen, müßte demnach der Mittelwert aus einer Anzahl Messungen an derselben Platte genommen werden. Die Reihenfolge der Interferenzfarben wird bestimmt durch einen Babinetkompensator oder einen graduierten Keil, der nach demselben Prinzip konstruiert ist, oder nach der MICHEL LEVISchen Tafel der Interferenzfarben. Trägt man dafür Sorge, daß geeignete Schnitte gewählt werden, so sollten die Ergebnisse nicht um mehr als 10 % und öfter noch weniger fehlerhaft sein, so daß der numerische Fehler auf die dritte Dezimale beschränkt ist.<sup>1</sup>

Winkel der optischen Achsen von kleinen Körnern sind leicht meßbar durch die Koordinatenmikrometerplatte oder durch das Bimikrometerokular.<sup>2</sup> Auf günstigen Schnitten (0.025 mm und mehr im Durchmesser) beträgt der wahrscheinliche Fehler einer solchen Messung etwa  $\pm 1^\circ$ , wenn beide optischen Achsen im Gesichtsfeld erscheinen, und  $\pm 3^\circ$  wenn man nur eine von ihnen sieht. Für solche Messungen sollte man die Partikeln in eine Flüssigkeit eintauchen, deren Brechungsindex  $\beta$  entspricht, um die Fehler zu eliminieren, die durch die Refraktion an den unebenen Flächen des Kornes auftreten. Bei schwach doppelbrechenden Substanzen und unterbrochenen Schnitten sind die Achsenbalken weniger scharf definiert, und die Werte der Achsenwinkel, die man erhält, sind entsprechend weniger genau.

Der Auslöschungswinkel ist der Winkel zwischen einer gegebenen kristallographischen Richtung und einer bestimmten optischen Richtung auf einer bestimmten Kristallfläche. Die Genauigkeit, womit er gemessen werden kann, hängt zum Teil von der Beschaffenheit der kristallographischen Entwicklung selbst ab.

<sup>1</sup> Eingehende Besprechung dieses Verfahrens findet sich in *Amer. Journ. Sci.* [4] 29 (1910), 416.

<sup>2</sup> *Amer. Journ. Sci.* [4] 24 (1907), 316—369; 29 (1910), 423.

Durch Anwendung der Doppelquarzkeilplatte<sup>1</sup> kann die Lage der totalen Auslöschung bei einem einzigen Versuch bis auf 10' genau bestimmt werden, wenn günstige Schnitte vorhanden sind. Wenn die kristallographische Richtung, auf die sich der besondere Auslöschungswinkel bezieht, scharf definiert ist, so kann diese Gröfse leicht bis auf 10' oder noch weniger bestimmt werden an Kriställchen, deren Länge nur 0.02—0.03 mm beträgt.

Farbe, Pleochroismus und Absorption können gewöhnlich bei genügender Intensität an Körnern von 0.02 mm Gröfse und darüber bestimmt werden, in gewissen Fällen auch an noch kleineren Teilchen.

Der optische Charakter kann gewöhnlich an Körnchen von 0.02 mm Durchmesser und darüber bestimmt werden. An stark doppeltbrechenden Körnern mit kleinen Winkeln der optischen Achsen ist ein Durchmesser von 0.01 mm genügend für eine zufriedenstellende Interferenzfigur, während bei sehr schwach doppeltbrechenden Substanzen kaum 0.02 mm Durchmesser genügt wegen der Unbestimmtheit der Figur. Bei der Beobachtung der Interferenzfiguren kleiner Körner ist es wesentlich, dafs alles fremde Licht durch eine Blende<sup>2</sup> in der Bildebene ausgeschlossen wird.

Andere Eigenschaften, wie Kristalltracht, Dispersion der optischen Achsen und der Bisektrizen, sowie die allgemeinen Beziehungen optischer und kristallographischer Eigenschaften können gelegentlich vervollständigt werden an isolierten Körnern von 0.02 bis 0.03 mm Durchmesser, obwohl gröfsere Körner und Schnitte vorzuziehen sind, weil sie sich leichter handhaben lassen und eine erhöhte Genauigkeit liefern.

Als allgemeine Regel kann festgestellt werden, dafs die meisten der optischen Eigenschaften mit hinreichender Genauigkeit bestimmt werden können an Körnern von 0.02—0.05 mm Durchmesser und gewisse optische Eigenschaften auch an kleineren Teilchen.

### Die Komponenten.

In den folgenden Abschnitten wird eine kurze Übersicht der optischen Eigenschaften der verschiedenen Verbindungen gegeben, die in dem Diagramm  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  vorkommen, und die im

<sup>1</sup> *Amer. Journ. Sci.* [4] 26 (1908), 349—390; 29 (1910), 424.

<sup>2</sup> Eine für diesen Zweck geeignete Blende ist beschrieben in *Amer. Journ. Sci.* [4] 29 (1910), 412.



Portlandzement auftreten können, besonders wenn er nicht sorgfältig gemischt ist. Besonders hervorgehoben werden diejenigen Eigenschaften, die für jede Verbindung charakteristisch sind und die dazu dienen, sie von den anderen zu unterscheiden. Zuerst sollen die Verbindungen der binären Reihe, dann die ternären Verbindungen besprochen werden.

### Die Kalk-Kieselsäurereihe.

Calciumoxyd ( $\text{CaO}$ ). Kalk erscheint gewöhnlich in feinen isotropen Körnern und Anhäufungen von Körnern, die meist aufsen abgerundet sind und ein sehr hohes Brechungsvermögen (etwa 1.83) besitzen. In den Pulverpräparaten kann Kalk leicht erkannt werden, selbst in Körnchen, die nur wenige Tausendstel Millimeter Durchmesser haben, durch seine abgerundete Gestalt, den Isotropismus und sein hohes Brechungsvermögen, das größer ist, als bei irgendeinem anderen Kristall im Diagramm. Nur eine Phase von freiem Kalk ist beobachtet worden.

Kieselsäure ( $\text{SiO}_2$ ). Kieselsäure andererseits besitzt bekanntlich wenigstens sechs verschiedene Formarten, von denen jedoch nur drei bei gewöhnlicher Temperatur auftreten. Die übrigen drei Phasen sind enantiotrope, bei hoher Temperatur beständigen Modifikationen der ersten drei.

$\alpha$ -Quarz. In allen Portlandzementpräparaten, die auf hohe Temperaturen erhitzt worden sind, kann Quarz nur in übrig gebliebenen Körnern auftreten, die durch den Erhitzungsprozess nicht vollständig verändert worden sind. Bei ungefähr  $800^\circ$  wird Quarz instabil und verwandelt sich in Cristobalit, aber die Änderung ist so träge, daß sie selbst bei  $1300^\circ$  und  $1400^\circ$  nur langsam fortschreitet und bisweilen, bei ungleichmäßiger Behandlung, finden sich noch Partikel des ursprünglichen Quarzes im Endprodukt. Sie werden dann leicht erkannt als unregelmäßig geformte, farblose narbige Körner mit einem mittleren Brechungsindex von ungefähr 1.550, mittlerer Doppelbrechung, einachsige und optisch positiv.

$\alpha$ -Cristobalit kommt in den künstlichen Präparaten in Form von schwach doppeltbrechenden kryptokristallinen Aggregaten vor, die den Brechungsindex von etwa 1.485 besitzen. Diese Aggregate sind so fein und ihre Teilchen greifen so stark ineinander über, daß es nicht möglich ist, die optischen Konstanten zufriedenstellend zu messen, ausgenommen den Brechungsindex. In thermischer Be-

ziehung ist dieses Material interessant wegen seiner Umwandlung bei etwa  $225^{\circ}$ .<sup>1</sup> Diese Umwandlung ist scharf erkennbar sowohl beim Erhitzen wie beim Abkühlen. Beim Erhitzen werden die kleinen doppeltbrechenden Körner plötzlich dunkel, sobald die Umwandlungstemperatur erreicht ist, da die  $\beta$ -Form isometrisch und demnach isotrop ist, während beim Abkühlen die Rückverwandlung sich erkennbar macht durch das Auftreten der kleinen sternartigen Flecke, die über das Feld verteilt sind. Überhitzung und Unterkühlung ( $10$ — $20^{\circ}$ ) konnten beobachtet werden.

$\alpha$ -Tridymit. Dies Mineral kommt gleichfalls in feinen kryptokristallinen Aggregaten vor, deren Individuen so verwachsen sind und derart ineinander übergreifen, daß es gewöhnlich nicht möglich ist, ein einzelnes von ihnen zu isolieren und seine Eigenschaften zu bestimmen. Der mittlere Brechungsindex ist etwa  $1.478$ , ein Wert, der etwas niedriger liegt als der von Cristobalit. Da eine bestimmbare Kristallform fehlt, so ist diese Größe das hauptsächlichste Unterscheidungsmerkmal. Unter dem Erhitzungsmikroskop sind die kleinen Körner und Stückchen von Cristobalit zu unterscheiden durch ihren Umwandlungspunkt im  $\beta$ -Tridymit bei ungefähr  $120^{\circ}$ .  $\beta$ -Tridymit ist hexagonal und schwach doppeltbrechend, so daß basale Platten oberhalb  $120^{\circ}$  isotrop erscheinen, während Stückchen in anderer Lage deutlich doppeltbrechend sind und auch so bis zu hohen Temperaturen bleiben. Wenn die Kristallformen der beiden Stoffe fehlen, so bietet das Erhitzungsmikroskop die beste Methode zwischen Cristobalit und Tridymit zu unterscheiden.

Die Tatsache, daß Cristobalit in der Natur in kleinen Oktaedern und Tridymit in hexagonalen Formen auftritt, beweist, daß ihre Bildungstemperaturen oberhalb  $220^{\circ}$  und  $120^{\circ}$  gelegen waren.

Unter normalen Bedingungen erscheint keins dieser Mineralien im Portlandzement, und ihre Bestimmung unter dem Mikroskop bietet mehr wissenschaftliches als praktisches Interesse.

---

<sup>1</sup> Diese Temperatur, die nur ungefähr richtig ist, wurde gemessen mit einem Erhitzungsmikroskop an einer Platte, die aus einem radialen Sphäroliten von Cristobalit geschnitten war, der sich durch Kristallisation von Quarzglas gebildet hatte. Derselbe Wert wurde erhalten bei Cristobalit, der entstanden war durch die Umwandlung von auf  $1500^{\circ}$  erhitzten Quarz. MALLARD'S Bestimmungen von  $180^{\circ}$  für diese Temperatur ist sicher zu niedrig. Genauere Messungen dieser Umwandlungstemperatur sind im Gange und sollen veröffentlicht werden in einer späteren Arbeit über die verschiedenen Formen von  $\text{SiO}_2$  und ihre Beziehungen zueinander.



Calciummetasilikat ( $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ;  $\text{CaO} = 48.3\%$ ,  $\text{SiO}_2 = 51.7\%$ ). Diese Verbindung erscheint in zwei Formen, deren eine ( $\beta\text{-CaSiO}_3$ ) bei Temperaturen unter  $1190^\circ$  stabil ist und in der Natur als Mineral Wollastonit vorkommt. Die andere Form ( $\alpha\text{-CaSiO}_3$ ), Pseudowollastonit, ist von  $1190^\circ$  bis zum Schmelzpunkt stabil und kommt nur in künstlichen Präparaten vor.

$\alpha\text{-CaSiO}_3$ . Diese Form kristallisiert gewöhnlich in Körnern ohne deutlichen Kristallumriss. Ihre unterscheidenden optischen Eigenschaften sind Brechungsindex  $\gamma = 1.650 \pm 0.002$ ;  $\alpha = 1.609 \pm 0.003$ ; Doppelbrechung stark,  $\gamma - \alpha$  etwa 0.041; Winkel der optischen Achsen klein, fast einachsig, optischer Charakter positiv.

$\beta\text{-CaSiO}_3$ , Wollastonit. Diese Verbindung tritt auf in langen Leisten von mittlerer bis schwacher Doppelbrechung und paralleler Auslöschung und ähnelt in jeder Hinsicht dem natürlichen Mineral. Spaltung nach der Länge der Leisten und Fasern ist wohl ausgebildet. Die Brechungsindizes sind  $\gamma = 1.632 \pm 0.002$ ;  $\beta = 1.628 \pm 0.003$ ;  $\alpha = 1.616 \pm 0.003$ ;  $\gamma - \alpha$  etwa 0.015. Winkel der optischen Achsen  $2E$  etwa  $70^\circ$ ; optischer Charakter negativ; Ebene der optischen Achsen normal zur Längsrichtung der Leisten.

$3\text{CaO}, 2\text{SiO}_2$  ( $\text{CaO} = 58.2$ ,  $\text{SiO}_2 = 41.8$ ). Diese Verbindung ist, wie das Tricalciumsilikat, bei ihrem Schmelzpunkt nicht beständig, sondern geht bei hoher Temperatur in ein Gemisch von Orthosilikat und Metasilikat über. Sie kristallisiert in unregelmäßigen, abgerundeten Körnern ohne Kristallumriss und ohne deutliche Spaltbarkeit. Die Doppelbrechung ist nicht stark:  $\gamma - \alpha$  beträgt kaum 0.01; die Interferenzfarben sind gewöhnlich grau, seltener gelb erster Ordnung. Die Brechungsexponenten sind ungefähr  $\gamma = 1.650$  und  $\alpha = 1.642$ ; der optische Achsenwinkel ist ziemlich groß und der optische Charakter positiv. Nach diesen optischen Eigenschaften ist das Kristallsystem wahrscheinlich rhombisch.

Wir vermuteten zuerst, daß diese Verbindung chemisch reiner Åkermannit sei, dessen chemische Zusammensetzung nach VOGT  $4\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$  ist; Åkermannit ist aber tetragonal und einachsig und seine Brechungsexponenten sind ungefähr  $\gamma = 1.640$ ,  $\alpha = 1.635$ . Die Anwesenheit der Magnesia in Åkermannit bedingt vielleicht die beobachteten Unterschiede im optischen Verhalten der zwei Substanzen; in diesem Falle wäre dann die richtige chemische Formel für Åkermannite  $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$  und nicht  $4\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ , wie sie VOGT angibt.

$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ;  $\text{CaO} = 65\%$ ,  $\text{SiO}_2 = 35\%$ . Diese Verbindung

kristallisiert in vier verschiedenen Formen; die  $\alpha$ -Form ist stabil über  $1420^\circ$  bis zum Schmelzpunkt; die  $\beta$ -Form ist stabil zwischen  $675^\circ$  und  $1420^\circ$ ; die  $\gamma$ -Form ist stabil unter  $675^\circ$ . Die  $\beta'$ -Form ist offenbar eine monotrope instabile Modifikation. Mit Ausnahme der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Formen sind diese Modifikationen optisch merklich verschieden und ihre Bestimmung unter dem Mikroskop ist nicht schwierig. Die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Formen jedoch sind optisch sehr ähnlich und erfordern oft eine sorgfältige optische Untersuchung zu ihrer Unterscheidung.

$\gamma$ - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ . Diese Form ist nur als feines Pulver zu erhalten, das sich aus der Umwandlung der  $\beta$ -Form und darauffolgendes Verstäuben des Präparates — bedingt durch eine Volumenzunahme von  $10\%$  bei der Umwandlungstemperatur — bildet. Das  $\gamma$ - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  hat prismatische Form mit vollkommener Spaltbarkeit nach der Prismenachse. Es ist farblos und löscht gewöhnlich parallel mit der Längsrichtung aus. Anzeichen von Zwillingslamellen, parallel zur Spaltrichtung wurden gelegentlich beobachtet; sie zeigten niedrige Auslöschungswinkel, die nicht über  $\gamma : \alpha = 3^\circ$  hinausgingen. Gewöhnlich ist die Auslöschung parallel. Die Brechungsindizes sind  $\gamma = 1.654 \pm 0.003$ ;  $\beta = 1.645 \pm 0.003$ ;  $\alpha = 1.640 \pm 0.003$ . Die Doppelbrechung ist mittelgroß, etwa  $0.015$ . Der optische Achsenwinkel  $2E$  ist etwa  $52^\circ$ . Die Ebene der optischen Achsen ist normal zur Spaltungsrichtung.

$\beta$ - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ . Die Kristalliten dieser Form haben prismatische Gestalt mit Spaltbarkeit parallel zur Prismenachse. Sie sind farblos und offenbar rhombisch. Die kleinste Ellipsoidenachse  $c$  ist parallel zur Prismenachse. Der Winkel der optischen Achsen ist sehr groß. Die Brechungsindizes sind hoch:  $\alpha$  etwa  $1.72$  und  $\gamma$  etwa  $1.735$ . Die Doppelbrechung ist mittelgroß, die Interferenzfarben im feinen Pulver gehen selten über das Blau der zweiten Ordnung hinaus. Diese Form ist leicht zu unterscheiden von der  $\gamma$ -Form durch ihren höheren Brechungsindex und die Lage der Ebene der optischen Achsen, die parallel zur Spaltungsrichtung liegt.

$\alpha$ - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ . Wie die  $\beta$ -Form zeigt auch dieser Stoff prismatische Entwicklung mit guter Spaltbarkeit parallel zu der Prismenachse. Die Kristalle sind gewöhnlich so stark verwachsen, daß eine zufriedenstellende Messung ihrer verschiedenen optischen Konstanten außerordentlich schwierig ist. Zwillingsbildung ist eine charakteristische Eigenschaft dieser Form, und häufig treten außerordentlich komplizierte Zwillinge auf. Verschiedene Reihen von



Zwillingslamellen schneiden sich unter verschiedenen Winkeln und zusammen bilden sie ineinander eindringende Masse, nicht unähnlich dem Mikroklin und Leucit. Die Auslöschungswinkel entlang der Prismenachse waren selten hoch; sie wurden bis  $c : a = 18^\circ$  beobachtet, wenngleich kleinere Winkel häufiger vorkommen. Die Härte liegt zwischen 5 und 6; die Brechungsindizes sind ungefähr  $\alpha = 1.714$ ,  $\beta = 1.720$ ,  $\gamma = 1.737$ ; die Doppelbrechung beträgt etwa 0.023; der Winkel der optischen Achsen ist sehr groß; optischer Charakter positiv. Die Ebene der optischen Achsen ist ungefähr parallel mit der Längsrichtung der Kristalle.

$\beta$ -2 CaO.SiO<sub>2</sub>. Diese offenbar instabile Form kommt in feinen Körnern vor, die farblos und ohne Spaltbarkeit sind. Der mittlere Brechungsindex beträgt etwa 1.715, was fast genau auch der Wert für Tricalciumsilikat ist. Die Doppelbrechung ist gleichfalls sehr schwach. Interferenzfiguren sind schwierig zu erhalten wegen der Feinkörnigkeit und der schwachen Doppelbrechung; aber der Winkel der optischen Achsen scheint klein oder gleich 0 zu sein, und der optische Charakter ist positiv. Dies letztere Charakteristikum ist die wichtigste Eigenschaft, die zur Unterscheidung dieser Form von Tricalciumsilikat dienen kann.

3 CaO.SiO<sub>2</sub>; CaO = 73.59%, SiO<sub>2</sub> = 26.41%. Diese Verbindung, die bei ihrem Schmelzpunkt nicht stabil ist, sondern in ein Gemisch von freiem Kalk und Orthosilikat übergeht, kristallisiert bei höheren Temperaturen in kleinen Körnern, die farblos und offenbar ohne Spaltbarkeit sind. Der mittlere Brechungsindex ist etwa 1.715 und die Doppelbrechung ist sehr schwach, nicht über 0.005. Interferenzfiguren sind sehr schwer zu erhalten, wegen der schwachen Doppelbrechung und der Feinheit der Körner, die nur selten über 0.03 mm Durchmesser haben. Die Körner erscheinen einachsig oder zweiachsig mit kleinem Winkel der optischen Achsen und sind optisch-negativ. Auf einigen der Präparate, die fast normal zur optischen Achse geschnitten waren, besonders auf Präparaten, die etwas Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> enthielten, konnten feine Zwillingslamellen beobachtet werden, mit niedrigen Auslöschungswinkeln, die anzeigten, daß möglicherweise das Kristallsystem monoklin ist. Die unterscheidenden optischen Eigenschaften dieser Verbindungen sind Mangel an Spaltbarkeit, schwache Doppelbrechung, optisch negativer Charakter mit  $2E$  klein oder 0 und Brechungsindex etwa 1.715. Es ist eine interessante Tatsache, daß bei der Darstellung dieser Verbindung aus den gemischten Oxyden bei 1400 oder 1500° die Komponenten,

freier Kalk und Orthosilikat, zuerst gebildet werden, die sich dann beim längeren Erhitzen wieder zu Tricalciumsilikat vereinigen.

### Die $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ -Reihe.

In dieser Reihe sind die folgenden Verbindungen beobachtet worden:  $\text{CaO}$ ,  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , eine stabile und eine zweite unstabile Form von  $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , eine stabile und eine unstabile Form von  $3\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Die unterscheidenden optischen Eigenschaften dieser verschiedenen Stoffe sind in Kürze folgende.

$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{CaO} = 62.22\%$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 37.78\%$ ). Diese Verbindung ist bei ihrem Schmelzpunkt nicht stabil, und vollkommen homogene Präparate davon, die frei von Körnern von kristallisiertem  $\text{CaO}$  sowie  $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$  sind, konnten niemals erhalten werden. Sie tritt in Körnern auf, oft mit hexagonalem oder achteckigem Umriss mit Andeutungen unvollkommener Spaltbarkeit nach dem Oktaeder oder Rhombendodekaeder. Der Bruch ist muschelig und die Härte ungefähr 6. Die Körner sind farblos und isotrop, von glasigem Glanz und haben den Brechungsindex  $n_{\text{Na}} = 1.710 \pm 0.001$ . Gelegentlich wurden an gewissen Körnern schwach graue Interferenzfarben beobachtet, die offenbar auf Spannungen zurückzuführen waren. Diese Verbindung kristallisiert gut in verhältnismäßig großen isometrischen Körnern bis zu 0.1 mm im Durchmesser.

$5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{CaO} = 47.78\%$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 52.22\%$ ). Die stabile Form dieses Stoffes kristallisiert im isometrischen System. Unter dem Mikroskop erscheint sie in Körnern ohne bestimmten Kristallumriss oder deutliche Spaltbarkeit. Der Glanz ist glasig und der Bruch muschelig und oft splitterig. Die Härte beträgt etwa 5. Der Brechungsindex ist  $n_{\text{Na}} = 1.608 \pm 0.002$ . Der Brechungsindex des Glases derselben Zusammensetzung ist etwa 1.662, also beträchtlich höher als der der Kristalle.

Das instabile  $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$  wird nur unter besonderen Abkühlungsbedingungen erhalten und ist gewöhnlich nicht gut in einzelnen Kristalliten entwickelt, sondern kommt in radialen Sphäroliten oder Aggregaten von ineinander übergreifenden und oft annähernd parallelen Fasern vor. Die Kristalltracht ist faserig bis prismatisch; die Spaltbarkeit, wenn vorhanden, ist parallel mit der Faserrichtung, aber sehr wenig vollkommen. Der Glanz ist glasig und die Farbe gewöhnlich grün, wahrscheinlich infolge einer geringen Beimengung von Platin aus dem Tiegel. Die Härte beträgt etwa 5. Die Brechungsindizes sind ungefähr  $\alpha = 1.687 \pm 0.002$ ,



$\gamma = 1.692 \pm 0.002$ . Die Doppelbrechung ist schwach. Der Winkel der optischen Achsen ist augenscheinlich groß und der optische Charakter scheinbar negativ, aber nicht leicht gut zu bestimmen wegen der Übereinanderlagerung der Fasern. Die Ebene der optischen Achsen und die Auslöschung liegen parallel mit der Faserrichtung. Einige der tiefer gefärbten Körner sind pleochroitisch mit  $a = \text{blaugrün}$ ,  $c = \text{olivengrün}$ ; Absorption  $a > c$ . Diese Eigenschaften zeigen, daß die Substanz dem rhombischen Kristallsystem angehört. Ihre Unterscheidungsmerkmale sind: Brechungsindex etwa 1.69, schwache Doppelbrechung und Neigung zur faserigen Entwicklung.

$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{CaO} = 35.44\%$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 64.56\%$ ). Soweit wir feststellen konnten, kommt diese Verbindung nur in einer Form vor. Sie kristallisiert gut in prismatischen oder faserigen Aggregaten, deren einzelne Kristalle schwer zu isolieren sind. Zwillingsbildung ist eine charakteristische Eigenschaft, und zeigt sich besonders deutlich auf Schnitten senkrecht zur spitzen Bisektrix. Solche Schnitte sind in komplizierter Weise in ein hexagonales Maschenwerk von ineinander geschobenen Sechsecken geteilt, die in verschiedenen Richtungen auslöschen. Spaltbarkeit parallel der Faserrichtung ist gelegentlich angedeutet, aber nicht vollkommen. Die Härte beträgt etwa 6.5, der Glanz ist glasig und die Auslöschung oftmals schief. Die Brechungsindizes sind  $\gamma = 1.661 \pm 0.002$ ;  $\beta = 1.654 \pm 0.003$ ;  $\alpha = 1.641 \pm 0.002$ . Die Doppelbrechung ist ziemlich stark, etwa 0.02. Der Winkel der optischen Achsen  $2V$  ist ziemlich klein, nämlich etwa  $36 \pm 4^\circ$ . Das Kristallsystem ist entweder monoklin oder triklin, wahrscheinlich aber monoklin.

$3\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{CaO} = 24.78\%$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 75.22\%$ ). Die stabile Form dieser Verbindung ist einachsige und möglicherweise tetragonal. Sie kristallisiert in Körnern und ist leicht unter dem Mikroskop zu erkennen durch ihre starke Doppelbrechung und den einachsigen, optisch positiven Charakter sowie den ordentlichen Brechungsindex von etwa 1.617. Spaltbarkeit, wenn vorhanden, ist schlecht. Die Härte beträgt etwa 6.5, der Glanz ist glasig. Die Brechungsindizes sind  $\omega = 1.617 \pm 0.002$ ,  $\epsilon = 1.651 \pm 0.002$ ; die Doppelbrechung  $\epsilon - \omega$  ist etwa 0.032. Die einachsige Interferenzfigur ist scharf ausgebildet und leicht zu erhalten, selbst an Körnern, die nicht über 0.01 mm Durchmesser haben. Die Körner enthalten oft feine fadenförmige Einschlüsse einer höher brechenden, schwach doppeltbrechenden bis isotropen Substanz, die zu fein sind, um sich zufriedenstellend be-

stimmen zu lassen. Ihre Gesamtmenge ist sehr gering, aber trotzdem merklich.

Die instabile Form dieser Verbindung wandelt sich so schnell in die stabile Form um, daß vollkommen homogene Präparate nicht erhalten werden konnten. Ihre Kristalle sind prismatisch und zeigen unter dem Mikroskop schwache prismatische Spaltbarkeit. Ihr Glanz ist glasig und ihre Härte etwa 5.5—6. Die Brechungsindizes sind ungefähr  $\gamma = 1.674 \pm 0.002$ ,  $\beta = 1.671 \pm 0.002$ ,  $\alpha = 1.662 \pm 0.003$ . Die Doppelbrechung ist mittelgroß  $\gamma - \alpha = 0.013$ . Der Winkel der optischen Achsen ist nicht groß  $2V = 35 \pm 5^\circ$ . Die Dispersion der Achsen ist stark;  $2V_r$  ist größer als  $2V_v$ . Diese Form hat wahrscheinlich rhombische Symmetrie. Ihre Hauptcharakteristika sind: Mittlere Brechungsexponenten von etwa 1.67, mittlere Doppelbrechung, kleiner negativer optischer Achsenwinkel mit starker Dispersion der Achsen, Ebene der optischen Achsen und die Ellipsoidenachse  $a$  parallel mit der prismatischen Längenausdehnung.

$\text{Al}_2\text{O}_3$ , künstlicher Korund. Die an feinkörnigen Präparaten dieser Verbindung erhaltenen optischen Eigenschaften stimmen gut mit denen des natürlichen Minerals überein. In den feinkörnigen Aggregaten konnten nur selten Kristallgrenzen beobachtet werden, die einzelnen Körner hatten weniger als 0.05 mm Durchmesser und abgerundeten Umriss. Kleine Luftbläschen waren reichlich vorhanden und charakteristisch. Die Härte ist 9, die Brechungsindizes sind  $\omega = 1.768 \pm 0.003$ ,  $\epsilon = 1.760 \pm 0.003$ ; die Doppelbrechung ist ziemlich schwach,  $\omega - \epsilon = 0.009$ . Die Körner sind einachsige und optisch negativ. Aus Gemischen mit anderen Oxyden kristallisiert Korund gewöhnlich in Form von dünnen, scharf umgrenzten, hexagonalen Täfelchen.

#### Die $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{SiO}_2$ -Reihe.

In dieser Reihe ist nur eine Verbindung, nämlich  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  beobachtet worden, die sich in der Natur in drei verschiedenen Formen, Sillimanit, Andalusit und Cyanit findet. Trotz verschiedener Bemühungen konnten Andalusit und Cyanit nicht mit Sicherheit hier im Laboratorium hergestellt werden. Das Mineral Dumortierit ( $4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ ), das in der Natur in Pegmatiten vorkommt, liefs sich aus künstlichen Schmelzen nicht erhalten.

$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  ( $\text{Al}_2\text{O}_3 = 62.85\%$ ,  $\text{SiO}_2 = 37.15\%$ ). Diese Verbindung kristallisiert aus der Schmelze beim Abkühlen mit großer Geschwindigkeit, und infolgedessen sind die Präparate im allgemeinen



für genaue Bestimmungen zu feinkörnig. Die Kristalliten sind faserig und leistenförmig und treten, wie das natürliche Mineral Sillimanit oft in dichten parallelen Gruppen auf. Endschnitte der Fasern sind rechteckig im Umriss, schwach doppeltbrechend und löschen parallel mit den Diagonalen der Rechtecke aus. Im Mittelpunkt fast jeden Schnittes ist ein kleiner Einschluss vorhanden, oft in der Form eines Kreuzes, dessen Arme mit den Seiten parallel sind. Die Brechungsindizes, die nach der Eintauchmethode bestimmt wurden, sind merklich niedriger als die des natürlichen Mineralen, wofür bisher noch keine Erklärung gefunden werden konnte.

$\alpha = 1.638 \pm 0.003$ ,  $\beta = 1.642 \pm 0.003$ ,  $\gamma = 1.653 \pm 0.003$ ; die Doppelbrechung ist mittelgroß,  $\gamma - \alpha$  etwa 0.014. Der Winkel der optischen Achsen ist nicht groß,  $2V$  beträgt augenscheinlich zwischen 40 und 75°; der optische Charakter ist positiv und die spitze Bisektrix liegt in der Richtung der Längsrichtung der Fasern. Die Spaltbarkeit parallel zur Faserrichtung ist deutlich ausgesprochen. Kleine Einschlüsse einer weniger brechenden isotropen Substanz ( $n$  etwa 1.530) kommen häufig in den künstlichen Sillimanitpräparaten vor und können möglicherweise Glas sein. Diese Einschlüsse sind fast immer in kleinen Mengen vorhanden; eine befriedigende Erklärung für ihre Gegenwart hat sich bisher nicht finden lassen.

#### Die ternären Verbindungen.

In der Natur tritt eine Anzahl von Mineralien auf, die im wesentlichen Calcium-Aluminiumsilikate vorstellen. Sie finden sich hauptsächlich im umgewandelten Kalkstein, gewöhnlich in der Nähe von eruptiven Kontakten, und abgesehen von Anorthit und möglicherweise Gehlenit scheinen sie nicht bei ihrem Schmelzpunkt stabil zu sein und kristallisieren demnach nicht aus Schmelzen, die ihre Zusammensetzung besitzen. Zu dieser Gruppe gehören Sphenoklas ( $6\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ ), Grossularit ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ ), Mejonit ( $4\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ ) und möglicherweise Gehlenit ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ). Anorthit ( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) andererseits und die Verbindung  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  sowie eine weitere Verbindung, deren Zusammensetzung bisher noch nicht mit Sicherheit bestimmt ist, kristallisieren als solche aus Schmelzen ihrer eigenen Zusammensetzung und sind stabil.

$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  ( $\text{CaO} = 20.1\%$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 36.7\%$ ,  $\text{SiO}_2 = 43.2\%$ ) künstlicher Anorthit. Dieser Stoff erscheint in den Präparaten entweder in leistenförmigen Individuen, die nach der Kante (001) (010)

gestreckt sind oder in tafelförmigen Kristallen nach dem Pinakoid  $M$  (010). Sie kristallisiert leicht, und wenn man hinreichende Zeit verstreichen läßt, daß sie bei hohen Temperaturen nicht weit unterhalb des Schmelzpunktes wachsen kann, so erreichen ihre Kristalle eine ziemliche Größe (0.1 mm und mehr im Durchmesser) und sind leicht unter dem Mikroskop zu erkennen. Die Brechungsindizes sind  $\gamma = 1.589 \pm 0.001$ ,  $\beta = 1.584 \pm 0.001$ ,  $\alpha = 1.576 \pm 0.001$ ; diese Werte sind innerhalb der Fehlergrenzen, mit denen des natürlichen Anorthit identisch. Die Doppelbrechung ist nicht stark und die Interferenzfarben in kleinen Körnern sind gewöhnlich auf die der ersten Ordnung beschränkt. Der Winkel der optischen Achsen  $2V_{Na}$  ist groß, annähernd  $80^\circ$ , bestimmt mit dem Querschnittokular.<sup>1</sup> Der optische Charakter ist negativ. Charakteristisch ist der Auslöschungswinkel von ungefähr  $35^\circ$  auf 001. Genauere Messungen der optischen Eigenschaften von Anorthit sowie von den anderen Gliedern der Plagioklasreihe sind im Gang. Anorthit entfernt sich so sehr von der Zusammensetzung des Portlandzementes, daß sein Auftreten in Zementklinkern nicht wahrscheinlich ist. Sollte er aber doch vorkommen, so ist er leicht zu erkennen durch seinen relativ niedrigen Brechungsindex 1.585, mittlere Doppelbrechung und polysynthetische Zwillingskristalle mit großen Auslöschungswinkeln.

$2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$  ( $CaO = 40.83\%$ ,  $Al_2O_3 = 37.19\%$ ,  $SiO_2 = 21.98\%$ ). Diese Verbindung kristallisiert leicht in gut ausgebildeten Körnern. Die kristallisierte reine Schmelze hat glasiges Aussehen und die einzelnen Kristalle sind durchsichtig. Spaltbarkeit nach der Basis ist deutlich, aber nicht vollkommen. Der Bruch ist muschelig, die Härte beträgt etwa 6, das spezifische Gewicht ist 3.038. Die Brechungsindizes für Natriumlicht sind  $\omega = 1.667 \pm 0.002$ ,  $\epsilon = 1.658 \pm 0.002$ . Die Doppelbrechung ist nicht stark und die Interferenzfarben sind gewöhnlich auf die erste Ordnung beschränkt. Eine ausgesprochene gelbe Interferenzfarbe ist nicht hinreichend, um als Unterscheidungsmerkmal zu dienen. Die Verbindung ist einachsig und optisch negativ. Interferenzfiguren sind leicht zu erhalten wegen der basischen Spaltbarkeit; sie zeigen gewöhnlich nur das schwarze Kreuz. Basale Schnitte zeigen oft Andeutungen eines rechtwinkligen Umrisses und die Kristalle sind möglicherweise tetragonal.

<sup>1</sup> *Amer. Journ. Sci.* [4] 24 (1910), 423.



In optischer Hinsicht ist diese Verbindung dem Mineral Gehlenit sehr ähnlich. Spaltbarkeit, optischer Charakter und Kristalltracht der beiden sind praktisch identisch, während ihre Brechungsindizes und Doppelbrechung nur wenig verschieden sind. Die chemische Formel von Gehlenit ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  oder  $\text{CaO} = 42.9\%$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 26.2\%$ ,  $\text{SiO}_2 = 30.9\%$ ), die gewöhnlich in den Lehrbüchern angeführt wird, stimmt jedoch nicht mit der obigen Zusammensetzung überein. Es sind nur wenige sorgfältige Analysen von Gehlenit ausgeführt worden, und diese wechseln in weitem Umfang. Es ist möglich, wenn auch nicht wahrscheinlich, daß feste Lösungen bei dem natürlichen Mineral eine wichtige Rolle spielen, und daß seine Zusammensetzung dementsprechend wechselt. Soweit man bisher sehen kann, ist jedoch der Schluss, die neue Verbindung  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  sei künstlicher Gehlenit, kaum sichergestellt. Es ist zu bemerken, daß die Präparate der Zusammensetzung  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  niemals vollkommen homogen waren, sondern immer kleine Mengen, bis zu  $1\%$ , einer niedriger brechenden Substanz enthielten, die offenbar isotrop war und in Form feiner Fäden und Flecken in den Körnern auftrat. Eine entscheidende Bestimmung dieser Fäden konnte nicht ausgeführt werden; nach einigen Anzeichen scheinen sie nicht kristallisiertes Glas zu sein.

#### Zusammenfassung.

Die binären Systeme. In der früheren Untersuchung von Gemischen aus reinem Kalk und Kieselsäure konnten zwei Verbindungen, das Metasilikat ( $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ) und das Orthosilikat ( $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ) mit Sicherheit nachgewiesen werden, aber keine Spur des bisher allgemein angenommenen Tricalciumsilikats war in den Gemischen von reinem Kalk und reiner Kieselsäure aufzufinden. In dem System aus drei Komponenten andererseits tritt Tricalciumsilikat sogleich bei Zusatz von Tonerde zu einem Gemisch von Kalk und Kieselsäure in geeigneter Zusammensetzung auf, und nach einer langen und schwierigen Experimentaluntersuchung, bei der etwa 1000 Erwärmungsversuche mit verschiedenen Präparaten notwendig waren, von denen viele zwischen  $1800$  und  $1900^\circ$  ausgeführt werden mußten, konnte das Tricalciumsilikat bis auf einen kleinen Überschufs ( $1\text{—}2\%$ ) von Orthosilikat oder Kalk oder von beiden in reinem Zustand dargestellt werden.

Tricalciumsilikat scheint bei seiner Schmelztemperatur instabil zu sein, und deswegen bildet es sich nicht aus einer Schmelze seiner

eigenen Zusammensetzung. Aus demselben Grunde bildet es keine Eutektika mit den benachbarten Verbindungen Calciumorthosilikat und Kalk. Es findet sich auch kein Beweis dafür, daß Tricalciumsilikat Calciumorthosilikat oder Kalk in fester Lösung aufnimmt.

Außer dem Tricalciumsilikat ist eine neue und wahrscheinlich instabile Form von Orthosilikat aufgefunden worden, die vielleicht im Portlandzement eine Rolle spielt.

Das ternäre System. Die allgemeinen Grenzen der verschiedenen Phasen, die im ganzen Diagramm des ternären Systemes  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  auftreten, sind festgelegt worden, sowie auch der Verlauf der Grenzkurven. Aus diesen kann man die Verbindungen vorhersagen, die sich aus einem Kalk-Kieselsäure-Tonerdezement irgendeiner Zusammensetzung abscheiden, wenn man nur voraussetzt, daß die Verbindungen gut gemischt sind, und daß die Hitze ausreicht, um das Gemisch bei der Bildung ins Gleichgewicht zu bringen. Die genaue Festlegung der Quintupelpunkte mit Ausnahme der Punkte 13—17 und der Isothermen bleibt noch auszuführen. Die Lage dieser Quintupelpunkte ist die folgende:

	Punkt 17	16	15	14	13
CaO	59.5	58.5	52.8	49.2	48.5
$\text{Al}_2\text{O}_3$	32.5	33.0	40.5	44.0	42.0
$\text{SiO}_2$	8.0	8.5	6.7	6.8	9.5

Portlandzementklinker innerhalb der durch RICHARDSON festgestellten Konzentrationsgrenzen können, wenn sie das Gleichgewicht erreicht haben, aus den folgenden Kombinationen bestehen, die hauptsächlich durch relativ kleine Änderungen der vorhandenen Kalkmenge bedingt sind:

I	II	III	IV	V
CaO	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$
$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	$5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$	$2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$
$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	$5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$

RICHARDSON'S typischer Zement entspricht Klasse II. Der relative zementbildende Wert der obigen Gemische ist nun zu bestimmen. Je inniger das Gemisch der Rohmaterialien und je gleichförmiger die Wärmebehandlung, um so näher kommt das Material dem Gleichgewicht und demnach den konstanten Beziehungen, und um so gleichförmiger ist das Verhalten des Endproduktes. Die Klassen III und IV sind aus der allgemeinen Richtung der Grenzen und der Lage der Quintupelpunkte 14 und 15 abgeleitet. Klasse V wird vorkommen in Zementen mit niedrigem Kalkgehalt und wird



sich nur in den relativen Mengen der verschiedenen Phasen von reinen Schlackenzementen unterscheiden, deren Zusammensetzungen unterhalb der Linien liegen, die Calciumorthosilikat und  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  verbinden. Der Typus V hängt von der Natur und Lage des Punktes 13 ab und muß zunächst noch als vorläufig betrachtet werden.

Wenn feste Lösungen gebildet werden, so ist ihre Ausdehnung jedenfalls sehr begrenzt und sie spielen keine so wichtige Rolle, daß sie die optischen Eigenschaften der Silikate des Kalkes oder der Aluminate beeinflussen könnten. Diese Tatsache gibt dem Problem größere Bestimmtheit und ein unerwartet klares Feld für das Studium der zementbildenden Kraft von Klinkern mit ähnlicher Zusammensetzung aber verschiedener chemischer Konstitution. Es scheint deswegen ganz sicher, daß derartige Studien zu zuverlässigeren Normalien in der Zementindustrie führen. Das Diagramm zeigt an, daß die Konstitution der Schlackenzemente erheblich von kleinen Unterschieden in der Zusammensetzung in der Nähe der die Verbindungen Calciumorthosilikat und  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  (Fig. 5) verbindenden Linie beeinflusst wird. Es ist jedoch nicht zulässig, positive Schlüsse über die Natur dieses Teiles des Diagrammes zu ziehen, bis es sorgfältiger untersucht worden ist.

Gelegentlich ist beobachtet worden, daß  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  keine festen Lösungen mit  $\text{CaO}$ ,  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$  oder  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  zu bilden scheint. Möglicherweise reagiert es in irgendeiner Weise mit  $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ , aber die Natur dieser Reaktion ist noch nicht untersucht worden. Im Vorübergehen soll auch auf die wichtige Tatsache hingewiesen werden, daß  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  bei  $1400^\circ$  unter Bildung von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  zerfällt, was durch einige Forscher übersehen zu sein scheint.

Zum Schluß möge noch betont werden, daß der dauernde Gebrauch des Mikroskops bei der Untersuchung und der Verarbeitung von Zement niemals überschätzt werden kann. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß die mikroskopische Prüfung vielleicht einen großen Teil der gewünschten Aufklärung über die Konstitution von Proben liefert, wobei sie vor chemischen Methoden den Vorzug hat, daß sie unmittelbare Resultate ergibt.

*Washington, Geophysical Laboratory, Carnegie Institution, Dezember 1910.*

Bei der Redaktion eingegangen am 1. März 1911.

## Der Nachweis und die Bestimmung des Thoriums mit Jodsäure.

Von

R. J. MEYER.

In einer früheren Mitteilung<sup>1</sup> haben R. J. MEYER und M. SPETER gezeigt, daß man den Thoriumgehalt des Monazitsandes schnell und exakt durch Fällung der stark salpetersauren Lösung mit Kaliumjodat bestimmen kann. Bei dieser Gelegenheit wurden auch einige kurze Angaben über den qualitativen Nachweis des Thoriums mit Jodsäure gemacht. Neuere Erfahrungen haben gelehrt, daß man in diesem Reagens tatsächlich ein absolut sicheres Mittel besitzt, um auch sehr geringe Mengen von Thorium zu erkennen. Da eine solche entscheidende und schnell ausführbare Reaktion nicht nur für die wissenschaftliche Analyse der Gemische von seltenen Erden aus Mineralien von Interesse ist, sondern auch ein Bedürfnis für die Betriebskontrolle in Thoriumfabriken, in denen es sich darum handelt in Fabrikationsrückständen und Laugen auf kleine Mengen von Thorium zu prüfen, so scheinen mir genauere Mitteilungen über die Ausführung der Reaktion nicht ohne Wert zu sein, um so mehr, als die frühere oberflächlichere Angabe bei der qualitativen Prüfung zu Mißerfolgen führen könnte.

Bedingung für das sichere Gelingen ist, daß die Lösung stark salpetersauer ist, damit die Jodate der anderen Erden, die ja meist in größerem Überschuß zugegen sind, in Lösung bleiben, und daß andererseits ein starker Überschuß des Fällungsmittels verwandt wird, um die Löslichkeit des Thoriumjodats in der Säure auf ein Minimum herabzudrücken.

Für die Ausführung der Reaktion benutzt man eine konzentrierte (I) und eine verdünnte Lösung (II) von Kaliumjodat in Salpetersäure.

Lösung I enthält: 15 g  $\text{KJO}_3$ , 50 ccm konz. Salpetersäure (1.4) und 100 ccm Wasser.

<sup>1</sup> Chem. Ztg. 1910, Nr. 35, S. 306.



Lösung II enthält: 4 g  $\text{KJO}_3$ , 100 ccm verd. Salpetersäure (1.2) und 400 ccm Wasser.

Von der auf Thorium zu prüfenden Lösung, die keine freie Salzsäure enthalten soll, werden 2 ccm im Reagenzglase mit 5 ccm der Lösung I versetzt, wobei Thoriumjodat und je nach der Konzentration der zu prüfenden Flüssigkeit, auch ein größerer oder geringerer Teil der anderen Erden ausfällt; man verdünnt nun mit 10 ccm der Lösung II, wäscht und kocht einmal auf. Das ausgeschiedene Thoriumjodat bleibt hierbei ungelöst, während die Jodate der Cerit- und Yttererden vollständig in Lösung gehen. Durch weiteren Zusatz einiger Kubikzentimeter der Lösung II überzeugt man sich davon, daß der eventuell gebildete Niederschlag bestehen bleibt.

Die untere Grenze der absolut sicheren Nachweisbarkeit liegt bei reinem Thornitrat etwa bei einer Konzentration von 0.1 g  $\text{ThO}_2$  im Liter (0.1 mg im Kubikzentimeter). Zur Prüfung der Empfindlichkeit der Reaktion bei Gegenwart eines großen Überschusses anderer Erden wurde eine in bezug auf ihren Oxydgehalt  $\text{R}_2\text{O}_3$  30%ige neutrale, völlig thoriumfreie Lösung von Ceriterden mit von Versuch zu Versuch abnehmenden Mengen einer verdünnten Thoriumnitratlösung von bekanntem Gehalte versetzt und mit dem Jodsäurereagens in der angegebenen Weise geprüft. Es ergab sich, daß unter diesen Bedingungen die Reaktion kaum weniger empfindlich ist, als in der reinen Thornitratlösung. Es trat noch eine starke Trübung von Thoriumjodat auf, wenn die Erdlösung im Kubikzentimeter 0.000125 g  $\text{ThO}_2$  enthielt. Hiermit dürfte die Brauchbarkeit dieses Nachweises entschieden sein.

Es wurde schon in der früheren Mitteilung darauf aufmerksam gemacht, daß Zirkonium mit Jodsäure dieselbe Reaktion gibt wie Thorium. Auf dieses bereits bekannte Verhalten hat DAVIS jun.<sup>1</sup> eine quantitative Trennung von Zirkonium und Aluminium begründet. Da aber Zirkoniumjodat im Gegensatz zu Thoriumjodat in Oxalsäure leicht löslich ist, so kann man im Falle eines Zweifels eine Entscheidung ohne weiteres treffen, indem man den Jodatniederschlag abfiltriert, auswäscht, vom Filter abspritzt und ihn dann mit Oxalsäurelösung behandelt. — Es wurde ferner erwähnt, daß auch Cerisalze durch Jodsäure in salpetersaurer Lösung gefällt werden; deren Anwesenheit läßt sich aber stets vermeiden, indem

<sup>1</sup> DAVIS, *Journ. Amer. Chem. Soc.* 11 (1889), 26. ?

man die auf Thorium zu prüfende Lösung mit wenig schwefliger Säure kocht. Allerdings findet bei längerem Stehen einer konzentriert salpetersauren Lösung eines Cerosalzes bei Gegenwart von Jodsäure eine geringe Oxydation zu Cerisalz statt,<sup>1</sup> doch spielt diese sekundäre Reaktion unter den bei der qualitativen Prüfung auf Thorium einzuhaltenden Bedingungen wegen ihrer sehr geringen Geschwindigkeit keine Rolle.

Ein besonderes Interesse kommt der Jodsäurereaktion noch für die quantitative Trennung von Thorium und Scandium zu. Thorerde und Scandinerde begleiten einander in allen Mineralien, aus denen bisher Scandium isoliert werden konnte. Wie bereits in früheren Mitteilungen<sup>2</sup> dargelegt wurde, verhalten sich diese beiden Erden in chemischer Beziehung außerordentlich ähnlich, so daß ihre Trennung bisher nur durch Fällung des in der Hitze schwer löslichen Scandiumnatriumkarbonats oder durch Fraktionieren der Acetylacetone vollständig gelang. Solche Methoden eignen sich natürlich nicht für die Zwecke der quantitativen Analyse. Tatsächlich scheint die Jodsäure das einzige Mittel zur quantitativen Trennung von Thorium und Scandium zu bieten. Einige Vorversuche an synthetischen Mischungen von Thorium- und Scandiumnitrat zeigten, daß man diese Scheidung mit Hilfe der oben erwähnten beiden Reagenzlösungen einfach durchführen kann: Scandiumjodat bleibt ebenso wie die anderen Erden gelöst, während Thoriumjodat ausfällt; hierbei wird genau so verfahren, wie bei dem qualitativen Nachweis des Thoriums. Im Gange der quantitativen Analyse eines Minerals gestaltet sich die Trennung und Bestimmung folgendermaßen: Die mit Oxalsäure abgeschiedenen Erden<sup>3</sup> werden in der üblichen Weise in Form der Oxyde in ihrer Gesamtheit bestimmt. Man löst sie darauf in Salzsäure, dampft zur Trockne ein, nimmt mit Wasser auf und fällt Thorium und Scandium in der Siedehitze mit Ammoniumthiosulfat. Diese Fällung muß zur vollständigen Entfernung der Cerit- und Yttererden nach der Zersetzung des Niederschlages mit Salzsäure wiederholt werden. Nunmehr wird der Thiosulfatniederschlag mit Salpetersäure zersetzt. Man wäscht den abgeschiedenen Schwefel aus und dampft das Filtrat, das Thorium

<sup>1</sup> BARBIERI, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **43** (1910), 2214.

<sup>2</sup> R. J. MEYER, *Z. anorg. Chem.* **60** (1908), 134. — R. J. MEYER und HERBERT WINTER, *Z. anorg. Chem.* **67** (1910), 398.

<sup>3</sup> Zu diesen Bestimmungen verwendet man vorteilhaft eine besondere Mineralprobe von 3—4 g, da der Th- und Sc-Gehalt meist nur gering ist.



und Scandium enthält, ein. Der Rückstand wird mit wenig Wasser und einigen Tropfen Salpetersäure aufgenommen und auf etwa 5 ccm verdünnt. Man setzt nun, je nach der Menge des ausfallenden Niederschlages, 5—10 ccm der Jodatlösung I und dann 10—20 ccm der Jodatlösung II zu, digeriert  $\frac{1}{4}$  Stunde bei etwa 60—80° und läßt die Fällung stehen, bis der Niederschlag vollständig abgesetzt ist. Man filtriert nun das Thoriumjodat ab, wäscht es mit Lösung II aus und spritzt es dann mit Wasser vom Filter in ein Becherglas. Hier wird das Jodat durch Kochen mit Ammoniak zersetzt, worauf das Thoriumhydroxyd abfiltriert, sorgfältig bis zum Verschwinden der Jodatreaktion ausgewaschen und mit dem Filter getrocknet und geglüht wird ( $\text{ThO}_2$ ). — Das Filtrat vom Thoriumjodat wird in der Siedehitze stark mit Ammoniak übersättigt, worauf man das abgeschiedene Scandiumhydroxyd in derselben Weise behandelt und als Oxyd zur Wägung bringt, wie vorher das Thoriumhydroxyd. Als Beispiel einer so durchgeführten Thorium-Scandiumtrennung führe ich die Analysen von zwei Proben eines Orthits von Impilaks (Finnland) an,<sup>1</sup> die folgendes Resultat ergaben:

I		II	
Probe des frischeren Minerals		Probe des verwitterten Minerals	
spez. Gew. 3.20		spez. Gew. 2.84	
Ceriterden	16.45 %		16.80 %
$\text{Sc}_2\text{O}_3$	0.80		1.00
$\text{ThO}_2$	1.32		1.10

Dieser finnländische Orthit ist demnach eines der scandiumreichsten Mineralien, die wir bis jetzt kennen. In dieser Beziehung kommen ihm nur gleich gewisse Vorkommen von „Wiikit“ (Euxenit), die derselben Fundstätte entstammen.<sup>2</sup> Bemerkenswert ist es, daß hier das Scandium in starker Anreicherung zum ersten Male in einem typischen Ceriterdenmineral nachgewiesen werden konnte, während es bisher nur vorwiegend mit Yttererden vergesellschaftet gefunden wurde, so im Gadolinit, Euxenit, Yttrotitanit und im Wolframit.

<sup>1</sup> R. J. MEYER, Sitzungsber. der kgl. Preuss. Akad. d. Wissensch. 1911, S. 279. Die Analysen sind dort ausführlich wiedergegeben im Zusammenhange mit einer Diskussion der Beziehung zwischen dem Verwitterungsgrade und der chemischen Zusammensetzung.

<sup>2</sup> CROOKES, *Philos. Transact. Roy. Soc.*, Ser. A 80 (1908), 541; *Z. anorg. Chem.* 61 (1909), 349. — Vgl. EBERHARD, Sitzungsber. d. kgl. Preuss. Akad. 1910, S. 413.

Aber dieses Vorkommen im finnischen Orthit ist ein ganz lokales, denn EBERHARD<sup>1</sup> hat nachgewiesen, daß die von ihm spektrographisch untersuchten schwedischen und norwegischen Orthite völlig frei von Scandium waren. So bestätigt es sich auch hier, daß der Scandiumgehalt der Mineralien von ganz bestimmten lokalen geologischen Vorbedingungen abhängt.

---

<sup>1</sup> EBERHARD, Sitzungsber. d. kgl. Preuss. Akad. 1908, S. 851, Nr. 232 bis 235 der dort untersuchten Mineralien.

*Berlin N, Wissenschaftlich-chemisches Laboratorium, März 1911.*

Bei der Redaktion eingegangen am 19. März 1911.



## Kann die thermochemische Methode Thomsens bei den Untersuchungen der Hydratisierung der Metaphosphorsäure angewandt werden?

Von

D. BALAREFF.

Mit 1 Figur im Text.

In einer früheren Arbeit über die Hydratisierung der Metaphosphorsäure<sup>1</sup> habe ich gezeigt, daß die Resultaten, die ich auf analytischen Wege bekommen habe, nicht übereinstimmten mit den von GIRAN auf thermochemischem Wege erhaltenen, so, daß die Annahme gemacht werden muß, daß die THOMSENSche thermochemische Methode nicht für die Lösung dieser Frage anwendbar ist. Diese Methode gibt immer angenähert richtige Resultate, und zwar um so mehr, je kleiner der hervortretende thermische Effekt bei der Vermischung der Lösungen der Stoffe, die wir bestimmen wollen, ist. Bei der Mischung der Lösungen der Ortho- und Metaphosphorsäure in Wasser dürfen wir das Auftreten von bedeutenden thermischen Effekten erwarten, weil es anzunehmen ist, daß die Metaphosphorsäure, welche große Neigung komplexe und polymere Verbindungen zu bilden hat, auch mit Orthosäure solche, mit einem thermischen Effekt bilden werde.

Um zu sehen, ob in Wirklichkeit bei der Mischung der Wasserlösungen der Ortho- und Metaphosphorsäure bedeutende thermische Effekte hervortreten, sind die folgenden thermischen Untersuchungen ausgeführt worden.

Es wurde mit SCHULLER-WARTHEs Eiskalorimeter, nach den Gebrauchsanweisungen in OSTWALD-LUTHERs Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen<sup>2</sup> gearbeitet. 24 Stunden nach der Fertigstellung des Kalorimeters war dieses von der Zeit unbeeinflusst. Die Lösung der Säure wurde aus einer vorher kontrollierten Pipette (Genauigkeit 0.002 ccm) einfließen gelassen. Die

<sup>1</sup> D. BALAREFF, *Z. anorg. Chem.* **68** (1910), 222.

<sup>2</sup> OSTWALD-LUTHER, III. Aufl., 1910, S. 332.

breite Glasröhre, in die die Pipette gestellt ist, war mit Wasser gefüllt, dessen Temperatur durch zwei Thermometer mit einer Genauigkeit von  $0.05^{\circ}$  gemessen wurde.

Es wurde mit  $19.04\%$   $\text{H}_3\text{PO}_4$  und  $16.23\%$   $\text{HPO}_3$  gearbeitet. Die Lösung der  $\text{HPO}_3$  war frisch vorbereitet und in Eis aufbewahrt.

Da die Lösung nach Volumen gemessen wurde, mußte das Gewicht berechnet werden. Das spezifische Gewicht der  $19.04\%$   $\text{H}_3\text{PO}_4$  wurde aus den Resultaten des HAGER<sup>1</sup> entnommen; das der  $16.23\%$   $\text{HPO}_3$  bestimmte ich selbst durch zwei Bestimmungen bei  $15^{\circ}$  mit OSTWALDS Pyknometer.<sup>2</sup>

Das spezifische Gewicht war

$$\left. \begin{array}{l} 1.1095 \\ 1.1092 \end{array} \right\} 1.1093.$$

Zuerst wurde die Wärmekapazität der Lösungen der Orthophosphorsäure bestimmt.

*A* bedeutet Menge der  $19.04\%$   $\text{H}_3\text{PO}_4$  in Kubikzentimeter,

*B* „ „ „  $19.04\%$   $\text{H}_3\text{PO}_4$  berechnet in Gramm,

*G* „ Verminderung des Gewichts Hg bis konst. (gewöhnlich nach 100'),

*F* „ die Wärme, die an dem Kalorimeter angegeben ist (in kleinen Kal.),

*C* „ Ausberechnete Wärmekapazität,

*D* „ thermischer Effekt, der bei der Mischung der Lösungen der Ortho- und Metasäure hervortritt.

$19.04\%$   $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Spez. Gew. = 1.1190.

<i>A</i>	<i>B</i>	<i>t</i> in $^{\circ}$	<i>G</i>	<i>F</i>	<i>C</i>
0.924	1.034	15.56	0.2236	14.56	0.9060
0.745	0.8337	14.80	0.1711	11.15	0.9033
0.734	0.8214	14.85	0.1706	11.11	0.9108

$19.04\%$   $\text{H}_3\text{PO}_4$  hat  $C_{0-15^{\circ}} = 0.9067$ .

In 1.163 ccm = 1.2901 g.  $16.23\%$   $\text{HPO}_3$  gestellt war —

<i>A</i>	<i>B</i>	<i>t</i> in $^{\circ}$	<i>G</i>	$F = G / 0.0156$	<i>B. C. t</i>	<i>D</i>
0.176	0.197	14.06	0.0394	2.549	2.500	+0.049
0.381	0.4265	14.12	0.07821	5.059	5.460	-0.401
0.718	0.8034	14.50	0.1705	11.028	10.563	+0.465

Folglich, wenn wir der Lösung von  $\text{HPO}_3$  eine Lösung von  $\text{H}_3\text{PO}_4$  zusetzen, wird zuerst Wärme gebunden, nachher aber gebildet.

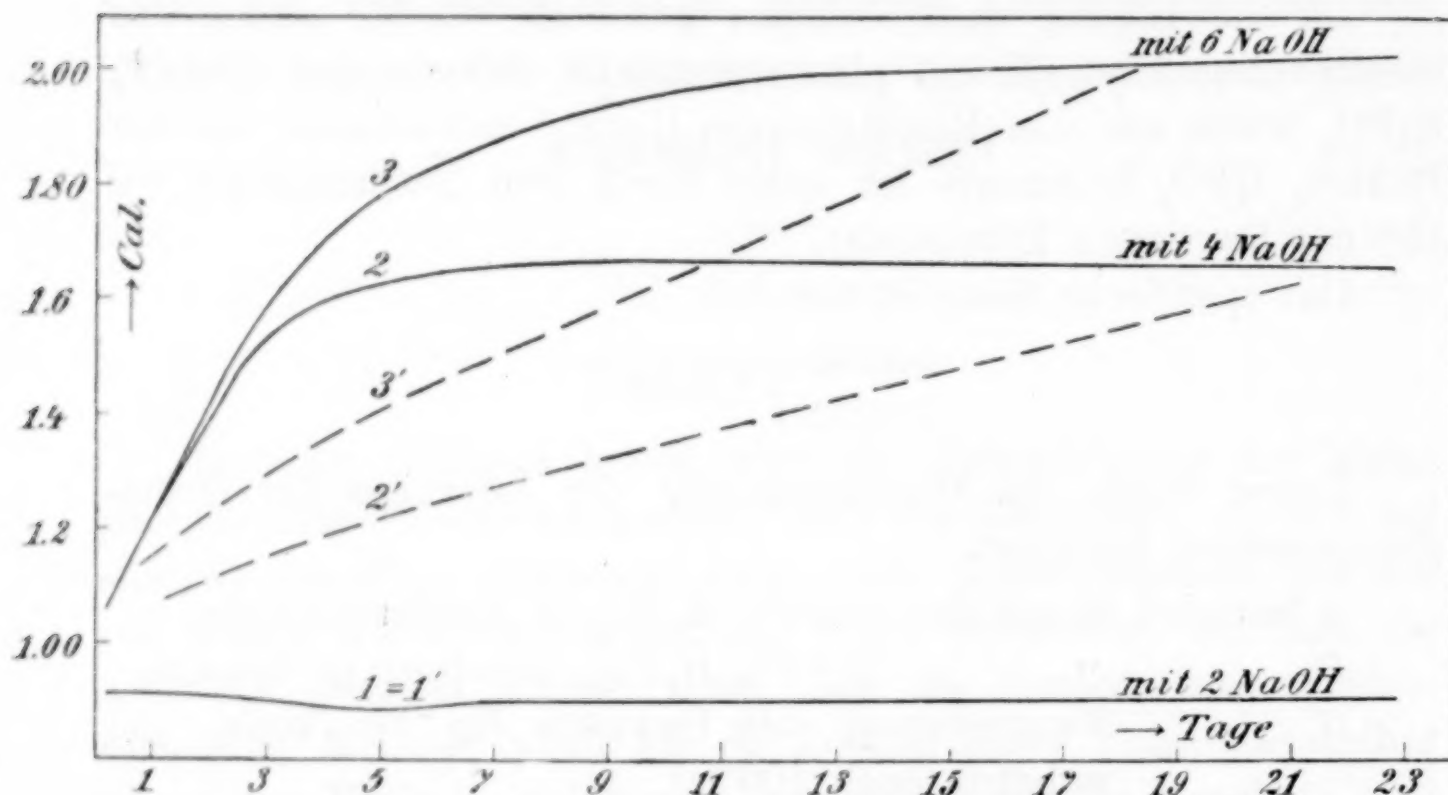
<sup>1</sup> DAMMER, Handbuch der anorg. Chem., II. Bd. 1, S. 121.

<sup>2</sup> OSTWALD-LUTHER, Physiko-chemische Messungen, III. Aufl., 1910, S. 177.



Hiermit kann das Maximum der Kurve (Figur) 2, 3, der die Neutralisationswärme bei den verschiedenen Hydratationsstufen ist, vollständig erläutert werden.

Infolge besonderer Umstände könnte ich diese Untersuchungen nicht weiter verfolgen, und die wenigen Resultate, die ich erlangen



konnte, setzten mich nicht in den Stand, dieselben mit denen von GIRANS (Figur) 1, 2, 3 zu kombinieren, um zu sehen, ob die neu-konstruierte Kurve mit denen aus den Resultaten von MONTEMARTINI und EGINI (Figur) 1', 2', 3' und von SABATIER'S übereinstimmen.

Aber das Erhaltene beweist deutlich, daß die Methode von THOMSEN bei der Untersuchung der Hydratisierung der Metaphosphorsäure nicht anwendbar ist.

*Rustschuk (Bulgarien), Chemisches Laboratorium des Staatsgymnasiums.*

Bei der Redaktion eingegangen am 7. März 1910.

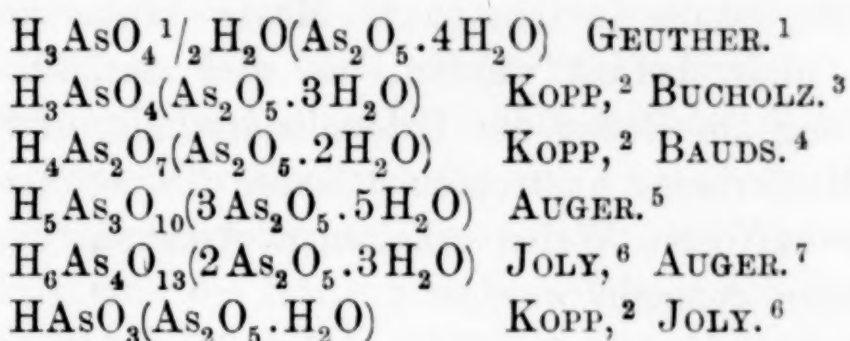
## Über die Hydrate des Arsenpentoxyds.

Von

D. BALAREFF.

Mit 1 Figur im Text.

In der Literatur finden sich folgende Angaben über die Bildung von Hydraten des Arsenpentoxyds:



Die neuesten Untersuchungen sind die von AUGER. Er findet, daß das Hydrat  $\text{H}_3\text{AsO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  direkt in  $\text{H}_6\text{As}_4\text{O}_{13}$  und der letztere in  $\text{As}_2\text{O}_5$  übergeht, ohne Bildung von intermediären Pyro- und Metaformen:  $\text{H}_4\text{As}_2\text{O}_7$  und  $\text{HAsO}_3$ . BAUDS trocknet das Hydrat  $\text{H}_3\text{AsO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und erhält  $\text{H}_4\text{As}_2\text{O}_7$ . Anlässlich der Resultate BAUDS wiederholte AUGER seine Untersuchungen und erhielt dieselben Resultate, welche er bei seinen früheren Untersuchungen gefunden hatte, bestimmte aber, daß das erste Produkt des entwässerten Hydrats  $\text{H}_3\text{AsO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  nicht  $\text{H}_6\text{As}_4\text{O}_{13}$ , sondern  $\text{H}_5\text{As}_3\text{O}_{10}$ , d. h.  $\text{H}_4\text{As}_2\text{O}_7 \cdot \text{HAsO}_3$  ist.

Da AUGER aber nicht alle Bedingungen erschöpft hat, bei denen die Möglichkeit nicht ausgeschlossen ist, daß auch andere Hydrate hervortreten, sind seine Resultate nicht allgemein angenommen.<sup>8</sup>

<sup>1</sup> GEUTHER, *Ann. Ch. Pharm. Lieb.* 111 (1859), 159.

<sup>2</sup> KOPP, *Ann. chem. phys.* [3] 48 (1856), 106.

<sup>3</sup> BUCHOLZ, *J. Ch. Ph. Schweig.* 9, 397.

<sup>4</sup> BAUDS, *Compt. rend.* 145, 322.

<sup>5</sup> AUGER, *Compt. rend.* 146, 585—88.

<sup>6</sup> JOLY, *Compt. rend.* 100, 1221; 101 (1885), 1262; 102 (1885—86), 316—431.

<sup>7</sup> AUGER, *Compt. rend.* 134, 1059—1902.

<sup>8</sup> ABEGGS Handbuch der anorg. Chem. III 3, S. 538, 1907. — A. HOLLEMAN, Lehrbuch der anorg. Chem. 1908. — W. OSTWALD, Grundlinien der anorg. Chemie 1904.



Um diese Frage auch bei anderen Bedingungen zu studieren und eine Ansicht darüber festzustellen, wurde vorliegende experimentelle Arbeit ausgeführt.

### Experimenteller Teil.

Die Arsensäure war frei von  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ,  $\text{Ba}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  und ohne trockenen Rückstand. Sie war durch zweimalige Kristallisation erhalten. Die Lösung der käuflichen Säure (E. MERCK, Arsensäure frei von Schwefelsäure) wurde durch Asbest filtriert und auf dem Wasserbad eingedampft, bis sich auf der Oberfläche sternartige Kristalle ausscheiden. Nach dem Kristallisieren (5 Tage) kann dieselbe, da die Säure in kompakte Masse kristallisiert, von der Mutterlauge nicht befreit werden; es wird deshalb durch einen leichten Sprung am Boden der Kristallisierschale, unter einer Glasglocke die Mutterlauge austropfen gelassen (Dauer 4—5 Tage).

Mit der auf diese Weise erhaltenen Arsensäure sind folgende Untersuchungen gemacht worden.

A. Bei dem langsamen Eindampfen der Lösung (bei  $50-60^\circ$  in einem Thermostat) scheiden sich über der Oberfläche derselben sternartige Kristalle aus, deren Zusammensetzung unbekannt ist. Um dieselbe zu ermitteln, wird eine kleine Portion der Arsensäurelösung in einer Wägeflasche so eingedampft (bei  $50-60^\circ$ ), daß sich ausschließlich schwimmende, sternartige Kristalle ausscheiden. Nach 8—12 Stunden erreicht man das konstante Gewicht, und die erhaltenen Kristalle haben nach der Analyse (als  $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$ ) die Zusammensetzung  $\text{H}_5\text{As}_3\text{O}_{10}$  (Fehler  $+0.03\%$ ,  $+0.04\%$ ,  $-0.02\%$ ).

Beim raschen Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbade bilden sich am Boden der Wägeflasche festhaftende Kristalle. Die Lösung über den Kristallen wird abgesaugt und die so erhaltene Kristallmasse wiegt 0.4895 g, auf dem Wasserbad bis zum konstanten Gewicht getrocknet — 0.4888 g, bei  $200^\circ$  3 Stunden lang — 0.4325 g  $\text{As}_2\text{O}_5$ . Die aus dem Gewicht der letzteren ( $\text{As}_2\text{O}_5$ ) ausgerechnete Zusammensetzung der Kristalle entspricht der Formel  $\text{H}_5\text{As}_3\text{O}_{10}$ . Es wurden drei Versuche gemacht und der Fehler ist nicht über  $+0.09\%$  hinausgegangen.

B. In GRAHAM-OTTOS Lehrbuch der Chemie<sup>1</sup> steht: „Dampft man eine Arsensäurelösung bei  $140-180^\circ$  ein, so bilden sich harte glänzende Kristalle von  $\text{As}_2\text{O}_3(\text{OH})_4$  . . . Erhitzt man dagegen eine

<sup>1</sup> GRAHAM-OTTO, 1881, II 2, S. 478.

konzentrierte Arsensäurelösung längere Zeit auf  $200^{\circ}\text{C}$  und steigert sodann die Temperatur, so tritt bei  $206^{\circ}\text{C}$  eine vermehrte Entwicklung von Wasserdampf ein und die Flüssigkeit erstarrt teigig zu einer weissen perlmutterglänzenden Masse —  $\text{AsOOH}$  (KOPP).“

Um die Lösung längere Zeit bei der Temperatur  $140\text{--}200^{\circ}$  ohne zu kristallisieren erhitzen zu können, soll KOPP in geschlossenem Raum oder bei grosser Wasserdampftension gearbeitet haben. Deswegen war es wichtig festzustellen, ob bei der hohen Temperatur, bei der KOPP gearbeitet hatte, und bei der eine Spaltung des Moleküls der Arsensäure eintreten könnte, Pyro- und Metaarsensäurebildung entsteht oder nicht.

Die Untersuchungen wurden in dem von mir konstruierten Apparat<sup>1</sup> gemacht, an dem noch einige Verbesserungen angebracht wurden: die Kolben  $p$  und  $q$  setzte ich in mit destilliertem Wasser gefüllte Bechergläser über Korkprismen ein, so dafs die Temperaturschwankung des Thermostaten die Temperatur des Wassers in  $p$  und  $q$  nicht beeinflusst und die letzte oder das Wasser von dem erhitzten Boden nicht direkt erhitzt werden. Auch in dem Apparat  $G$  setzte ich auf dem Boden einen Asbestring ein. Durch das Glastürchen des Thermostaten kann bemerkt werden, ob die erhitzte Masse schmilzt, erstarrt oder anderen äufseren Veränderungen unterworfen wird.

Es wurde für bestimmte Wasserdampftension verfolgt, bei welcher Temperatur in der Lösung Kristalle ausgeschieden werden und was für eine Zusammensetzung sie haben. Nachher wurde die Lösung längere Zeit unter der Kristallisationstemperatur erhitzt und dann die Temperatur allmählich gesteigert, um zu konstatieren, ob bei dem längeren Erhitzen das Arsensäuremolekül nicht gespalten wird und ob Bedingungen für die Bildung der  $\text{H}_4\text{As}_2\text{O}_7$  oder  $\text{HAsO}_3$  nicht stattgefunden haben.

Die Resultate sind folgende:

	Luft durchgeleitet durch	$t$ in $^{\circ}$ , bei welcher die Kristallisation eintritt	Dauer des Erhitzens bis Kristallisation eintritt
1.	Wasser bei $15^{\circ}$	über $40^{\circ}$	8 Tage
2.	„ „ $80^{\circ}$	„ $128^{\circ}$	4 „
3.	„ „ $98^{\circ}$	„ $198^{\circ}$	mehrere Stunden

Aufser diesen Untersuchungen wurden auch andere gemacht, bei denen die Lösung hoch über die für eine bestimmte Wasserdampftension notwendige Kristallisationstemperatur erhitzt wurde.

<sup>1</sup> D. BALAREFF, *Z. anorg. Chem.* 67 (1910), 237.



Bei den sämtlichen Untersuchungen wurde gefunden, daß immer das Hydrat  $\text{H}_3\text{As}_3\text{O}_{10}$  entsteht — nahe der Kristallisationstemperatur scheiden sich grofse, durchsichtige Kristalle aus, während hoch über der Kristallisationstemperatur winzige, schneeartige Kristalle gebildet werden.

Es ist interessant, daß über  $200^\circ$  von der Lösung sich ohne Bildung von  $\text{H}_5\text{As}_3\text{O}_{10}$  direkt  $\text{As}_2\text{O}_5$  ausscheidet.

C. In den Grundlagen der Chemie von D. J. MENDELEJEFF ist angegeben, daß sich von der Lösung mit spez. Gew. 2.2 bei der Abkühlung das Hydrat  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  ausscheidet, während von der nicht erhitzten Lösung beim Erkalten —  $2(\text{H}_3\text{AsO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$  gebildet wird.

Es wurden Lösungen von verschiedenem spezifischen Gewicht (mit OSTWALDS Pyknometer bestimmt) genommen und einige Tage (5—6) bei verschiedenen Temperaturen ( $-16^\circ$  bis  $+18^\circ$ ) stehen gelassen.

Spez. Gew.	$15-18^\circ$	$0$ bis $+2$	$-5$ bis $-16^\circ$
1. 2.013	kristallisiert nicht	kristallisiert nicht	—
2. 2.1475	„	„	gefriert
3. 2.3301	„	„	„
4. 2.4899	kristallisiert		
5. 2.502	„		

Von den gefrorenen Lösungen 2 und 3 schieden sich, nachdem dieselben einige Tage (4—5) bei  $0^\circ$  stehen gelassen wurden, auf dem Boden Kristalle von der Zusammensetzung  $\text{H}_3\text{AsO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  aus. Bei 4 und 5 schied sich eine Mischung von  $\text{H}_5\text{As}_3\text{O}_{10}$  und  $\text{H}_3\text{AsO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , in verschiedenen Verhältnissen aus, je nach der Konzentration. Die Bildung eines neuen intermediären Hydrats  $\text{H}_7\text{As}_3\text{O}_{14}$  ( $\text{H}_3\text{AsO}_4 \cdot \text{H}_4\text{As}_2\text{O}_7$ ) ist aus den Ergebnissen in E. ausgeschlossen.

D. Das Hydrat  $\text{H}_3\text{AsO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  schmilzt beim Erhitzen unvollkommen, es bleibt also ein Teil ungeschmolzen. Folglich findet eine Dissoziation statt, bei welcher sich eine ungeschmolzene Masse und darüber eine Lösung bildet.

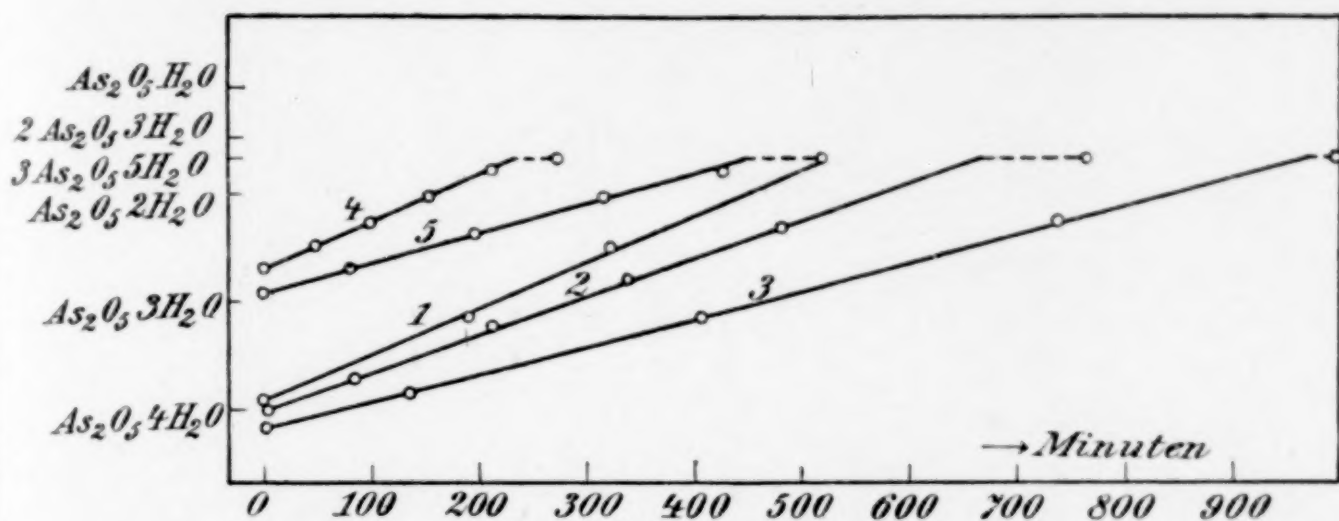
JOLY nimmt die ungeschmolzene Masse als  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  an und diese Ansicht steht fast in allen Hand- und Lehrbüchern. AUGER schmilzt  $\text{H}_3\text{AsO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  auf einer porösen Platte und fand, daß der ungeschmolzene Teil aus  $\text{H}_5\text{As}_3\text{O}_{10}$  besteht. Aber das Hydrat  $\text{H}_3\text{AsO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  ist hygroskopisch und man kann annehmen, daß wenn es in freier Luft geschmolzen wird, es Feuchtigkeit anzieht und der feste Rest von der Lösung ausgeschieden wird.

Deswegen wurde der Versuch von ANGER wiederholt, indem  $\text{H}_3\text{AsO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  auf einer karbonatfreien, porösen Platte, in einer

großen Wägeflasche eingesetzt, geschmolzen wurde. Der feste Rest ist  $H_5As_3O_{10}$  (Fehler  $+0.08\%$ ).

Außerdem wurden folgende Versuche vorgenommen: Eine Portion  $H_3AsO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$  wurde in einem Glasrohr eingeschmolzen und 4 bis 5 Tage in kochendem Wasser erhitzt — bis sich beide Schichten voneinander vollkommen trennten, dann wird das Rohr umgekehrt und wieder 2—3 Tage erhitzt. Der feste Rest war wiederum  $H_5As_3O_{10}$  (Fehler  $0.11\%$ ).

E.  $H_3AsO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$  über  $P_2O_5$  oder  $H_2SO_4$  getrocknet geht immer in  $H_5As_3O_{10}$  über. Ob dabei auch intermediäre Produkte von Ortho-



und Pyrosäure entstehen, kann man aus der Geschwindigkeit der Entwässerung schließen; wenn solche entstanden wären, würde die Geschwindigkeit ungleichmäßig sein. AUGER hat solche Untersuchungen gemacht, aber dank der größeren Menge, mit welcher er arbeitete, ist die erhaltene Kurve ziemlich ungleichmäßig.

Meine Resultate sind auf Fig. 1 aufgetragen. 1 und 4 über  $P_2O_5$ , 2 über  $H_2SO_4$  spez. Gew. 1.8, 3 und 5 über  $H_2SO_4$  spez. Gew. 1.4; 1, 2, 3 sind mit Kristallen aus den Versuchen 2 und 3 (C), 4, 5 mit Kristallen aus 4 und 5 (C) gemacht. Es wurde mit Mengen von 0.1—0.4 g gearbeitet.

#### Zusammenfassung.

Es wurde gefunden:

1. Beim Eindampfen der Arsensäurelösung, wie bei hoher ( $180^\circ$ ), als auch bei niedriger Temperatur ( $40^\circ$ ) scheidet sich ausschließlich  $H_5As_3O_{10}$  aus.

2. Von der Lösung mit verschiedenen Konzentrationen bei gewöhnlicher Temperatur wie bei Abkühlung scheiden sich  $H_3AsO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$  oder ein Gemisch von  $H_3AsO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$  und  $H_5As_3O_{10}$ .



3. Aus  $\text{H}_3\text{AsO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  entweicht beim Trocknen gleichmäßig Wasser bis sich  $\text{H}_3\text{As}_3\text{O}_{10}$  bildet.

4.  $\text{H}_3\text{AsO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  erhitzt, zerfällt in  $\text{H}_5\text{As}_3\text{O}_{10}$  (ungeschmolzene Masse) und eine wässrige Lösung.

5. Bei den Untersuchungsbedingungen dieser Arbeit wurden weder  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ , noch  $\text{H}_4\text{As}_2\text{O}_7$ , noch  $\text{HAsO}_3$  erhalten, sondern nur  $\text{H}_8\text{As}_2\text{O}_9$  ( $\text{H}_3\text{AsO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ) und  $\text{H}_5\text{As}_3\text{O}_{10}$  ( $\text{H}_4\text{As}_2\text{O}_7 \cdot \text{HAsO}_3$ ).

*Rustschuk (Bulgarien), Chem. Laboratorium des Staatsgymnasium.*

Bei der Redaktion eingegangen am 24. März 1911.

## Beiträge zur Kenntnis des Thallohydroxyds.

Von

FRITZ BAHR.

Mit 8 Figuren im Text.

Im Jahre 1908 wurden in der physikalisch-chemischen Abteilung des hiesigen Universitätslaboratoriums von JOHN JOHNSTON, durch direkte Messung sowohl nach der dynamischen, als auch nach der statischen Methode die Dissoziationsdrucke der Hydroxyde und Carbonate der Alkalimetalle und der Erdalkalien quantitativ bestimmt.<sup>1</sup> Auch das Hydroxyd des einwertigen Thalliums, welches durch seine stark basischen Eigenschaften und seine große Löslichkeit in Wasser große Ähnlichkeit mit den Alkalihydroxyden beweist, wurde auf seine Dissoziationsdrucke untersucht.

Alle Versuche, übereinstimmende Werte für dieselben zu erhalten, blieben jedoch erfolglos, so daß JOHNSTON sich mit dem Hinweis begnügen muß, daß bereits bei 100° C das Thallohydroxyd einen erheblichen Dissoziationsdruck erkennen läßt. Eine annähernde Vorstellung über die Größenordnung der Dissoziationsdrucke des Thallohydroxyds können wir auf folgende Weise erhalten.

Unter Zugrundelegung gewisser Annahmen ist es NERNST gelungen, ein allgemeines Integral für die VAN'T HOFFsche Gleichung:

$$\frac{d \ln p}{dT} = - \frac{Q}{RT^2}$$

zu bilden, in welchem außer der Reaktionswärme  $Q$  des betreffenden Vorganges als einzige Unbekannte eine Integrationskonstante  $C$  enthalten ist, welche für einen bestimmten Stoff, bei den verschiedensten Dissoziationsprozessen einen stets gleichbleibenden Wert besitzt. NERNST gibt für Wasserdampf den Wert  $C = 3.6$  an.<sup>2</sup> Die auf diese Weise von NERNST gefundene Näherungsformel lautet:

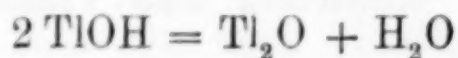
$$\log p = - \frac{Q}{2.3 \cdot RT} + 1.75 \lg T + C \quad (1)$$

<sup>1</sup> Zeitschr. phys. Chem. 62, 330.

<sup>2</sup> Göttinger Nachrichten 1906, 23.

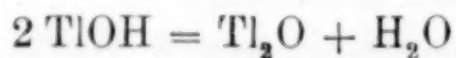


Die Hydratationswärme des Thallohydroxyds wurde von J. THOMSEN zu 3.23 Cal. gefunden.<sup>1</sup> Addieren wir zu dieser die Verdampfungswärme des Wassers bei 100° gleich 9.65 Cal., so ist  $Q = 12.88$  Cal. die angenäherte Reaktionswärme des Vorganges



bei 100°.

Setzt man diesen Wert für  $Q$  und ebenso den obigen Wert für  $C$  in die Gleichung (1) ein und nimmt für  $T$  den Wert 350° abs. = 77° C an, so ergibt sich ein Dissoziationsdruck von 1 Atmosphäre. Wenngleich nun auch diesem rechnerisch erhaltenen Werte für  $p$  kein allzugroßes Maß an Genauigkeit zugeschrieben werden kann, da die von NERNST gemachten Voraussetzungen speziell für Wasserdampf von Atmosphärendruck, für den nicht einmal die der VAN'T HOFFschen Gleichung zugrundeliegenden Gasgesetze volle Gültigkeit haben, nur wenig zutreffen, so lag doch, gestützt auf die experimentellen Erfahrungen von JOHNSTON, genügend Grund vor für die Annahme, daß die Umwandlung



sich bereits unterhalb 100° in der Lösung vollziehen könnte. Hatte es sich also als unmöglich erwiesen, durch direkte Messung zur Kenntnis der Dissoziationsdrucke des TlOH zugelingen, so schien sich hier der Forschung ein neuer Weg zu öffnen, indem das Studium der Löslichkeitsverhältnisse des TlOH und des Tl<sub>2</sub>O in Wasser Aufklärung über die Lage des Umwandlungspunktes hätte bringen müssen. Aus diesem Grunde wurde eine Reihe von Löslichkeitsversuchen in dem Intervall von 0—100° C angestellt, bei denen einerseits TlOH, andererseits Tl<sub>2</sub>O als Bodenkörper fungierten und deren Ergebnisse im experimentellen Teil angeführt sind. Nimmt man an, daß wenigstens in der Nähe des Umwandlungspunktes die Hydratation, bzw. Dehydratation mit einiger Trägheit verläuft, was häufig beobachtet wird, so mußten sich für die Löslichkeiten von TlOH und Tl<sub>2</sub>O verschiedene Werte ergeben, und zwar so, daß die bei der betreffenden Temperatur labile Form die löslichere ist. Das Experiment hat gezeigt, daß innerhalb des untersuchten Temperaturgebietes keine Differenzen auftreten, welche die Grenze der Versuchsfehler überschreiten. Da sich einer genauen Bestimmung

<sup>1</sup> Journ. prakt. Chem. N. F. 12, 98.

der Löslichkeit des  $\text{TlOH}$  schon bei Temperaturen nahe unter  $100^\circ$  außerordentliche Schwierigkeiten entgegenstellten, einerseits wegen der grossen chemischen Aktivität des Thallohydroxyds, andererseits auch infolge der geringen Mengen Substanz, die für diese Versuche zur Verfügung standen, so schien es aussichtslos, bei höheren Temperaturen unter Druck exakte Resultate erzielen zu wollen. Wäre es gelungen, einen Umwandlungspunkt des Thallohydroxyds in Thallooxyd in der Lösung zu bestimmen, so wäre damit diejenige Temperatur bekannt geworden, bei welcher der Dissoziationsdruck des gelösten  $\text{TlOH}$  gleich dem Dampfdruck der gesättigten Lösung ist. Leider blieben diese Versuche erfolglos, doch gelang es im folgenden ein Thalliumhydroxyd herzustellen, das sich wahrscheinlich durch grössere Reinheit von dem von JOHNSTON erhaltenen unterschied, und welches bei direkter Messung der Dissoziationsdrucke nach der von JOHNSTON angewandten Methode leicht reproduzierbare und theoretisch brauchbare Werte lieferte.

### Experimentelles.

Als Ausgangsmaterial für die folgenden Untersuchungen wurde metallisches Thallium von KAHLBAUM verwendet, welches ausser den stets anhaftenden ca.  $0.5\%$  Blei keine analytisch erkennbaren Verunreinigungen enthielt. Der Gehalt der Thalliumlauge an gelöstem  $\text{TlOH}$  wurde stets durch Titration mit Schwefelsäure und Methylorange als Indikator bestimmt.

#### 1. Herstellung des festen Thallohydroxyds.

Der Gewinnung eines vollständig reinen Thallohydroxyds stellen sich allerhand Schwierigkeiten entgegen. Die in der atmosphärischen Luft enthaltene Kohlensäure wird von Thalliumlauge begierig absorbiert und muß daher sorgfältig ausgeschlossen werden; auch der Sauerstoff der Luft ist nur so lange unschädlich, wie die Lauge stets mit metallischem Thallium in Berührung bleibt; ist dieses nicht der Fall, so tritt rasch weitere Oxydation des  $\text{TlOH}$  zu  $\text{Tl}(\text{OH})_3$  ein, welches dann als schwarze Trübung die Lösung verunreinigt. Glas wird von Thalliumlauge außerordentlich stark angegriffen. Versuche haben gezeigt, daß schon nach zwölfstündigem Erhitzen einer 1.5-normalen Lösung von  $\text{TlOH}$  auf  $100^\circ \text{C}$  im zugeschmol-



zenen Reagenzrohr die Hälfte des in der Lösung enthaltenen  $\text{TlOH}$  als schön gelbkristallinischer Körper von der Formel  $2\text{Tl}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$  ausgefallen ist. Nur in der Kälte und auch dann nur, wenn die Lauge nicht viel länger als 24 Stunden in den Glasgefäßen verweilt, kommt die gelöste Kieselsäure analytisch nicht in Betracht.

JOHNSTON hatte sein Thalliumhydroxyd durch Auflösen von Thalliummetall in Schwefelsäure und Versetzen der so erhaltenen Lösung mit Bariumhydroxyd erhalten. Diese Methode ist aber nicht besonders vorteilhaft. Da man wegen der geringen Löslichkeit des Thalliumsulfats stets nur sehr verdünnte Lösungen des Hydroxyds erhält, so ist man genötigt, wenn es sich darum handelt, größere Mengen desselben herzustellen, mit ganz enormen Lösungsquantitäten zu arbeiten. Das Trennen der Lösung vom Niederschlage ( $\text{BaSO}_4$ ) verursacht ziemliche Schwierigkeiten, zumal da es ebenso wie auch das Einengen der Lösung aus obigen Gründen unter sorgfältigem Ausschluss der atmosphärischen Luft erfolgen muß. Nun ist bekannt, daß metallisches Thallium sich in Wasser bei Gegenwart von Sauerstoff unter langsamer Absorption desselben und Bildung von Thallohydroxyd auflöst; die anfänglichen Versuche ergaben jedoch, daß diese Auflösung sehr langsam vonstatten geht. Wenn Luftblasen durch eine Röhre mit Wasser geschickt wurden, in der das in Scheibchen geschnittene Metall locker aufgeschichtet war, so erhielt man erst in ca. 40 Tagen 50 ccm einer bei Zimmertemperatur gesättigten, d. h. ca. 1.5-normalen Lösung von  $\text{TlOH}$ . Verschiedene Verbesserungen des Apparates, der zum Auflösen des Metalles diente, und die Anwendung von reinem Sauerstoff ermöglichten schließlich eine Ausbeute von ca. 25 ccm einer 1.5-normalen Lösung in 6 Tagen. Wirklich brauchbar aber wurde diese Darstellungsmethode erst nach Konstruktion einer Schüttelvorrichtung, in welcher das auf der Drehbank in feine Späne gedrehte Metall mit Wasser und sorgfältig gereinigtem Sauerstoff heftig durcheinander geschüttelt wurde. In Fig. 1 ist die angewendete Schüttelvorrichtung dargestellt. Das aus Jenaer Glas gefertigte Gefäß  $G$  ist an der Schüttelvorrichtung  $S$  befestigt, die sich in wagerechter Richtung bewegt, und ist in seinem unteren Teile zur Hälfte mit Wasser gefüllt, in dem sich die Drehspäne des Metalles befinden. Durch das eine Ende  $A$  desselben wird der Sauerstoff eingeleitet, während das andere Ende  $B$  mit einem Stopfen und einem Natronkalkrohr  $C$  verschlossen ist. Mit diesem Apparat gelang es, in zwei Stunden 25 ccm einer bei Zimmertemperatur gesättigten Lösung zu

erhalten. Wurde die gesättigte Lösung weiter geschüttelt, so schied sich festes Thallohydroxyd als fein kristallinische gelbe Masse aus. Bei dieser Methode geht nun allerdings auch das im Thallium enthaltene Blei wahrscheinlich als Thalliumplumbat in Lösung, und es ist interessant und erwähnenswert, daß sich dieser Bleigehalt der Thalliumlauge beim Titrieren derselben mit Schwefelsäure in einer eigenartigen Weise bemerkbar macht. In dem Augenblick nämlich, wo die basische Reaktion aufhört, also noch ehe der Farbumschlag der Methylorange erfolgt, tritt ein weißer, dem Bariumsulfat ähn-

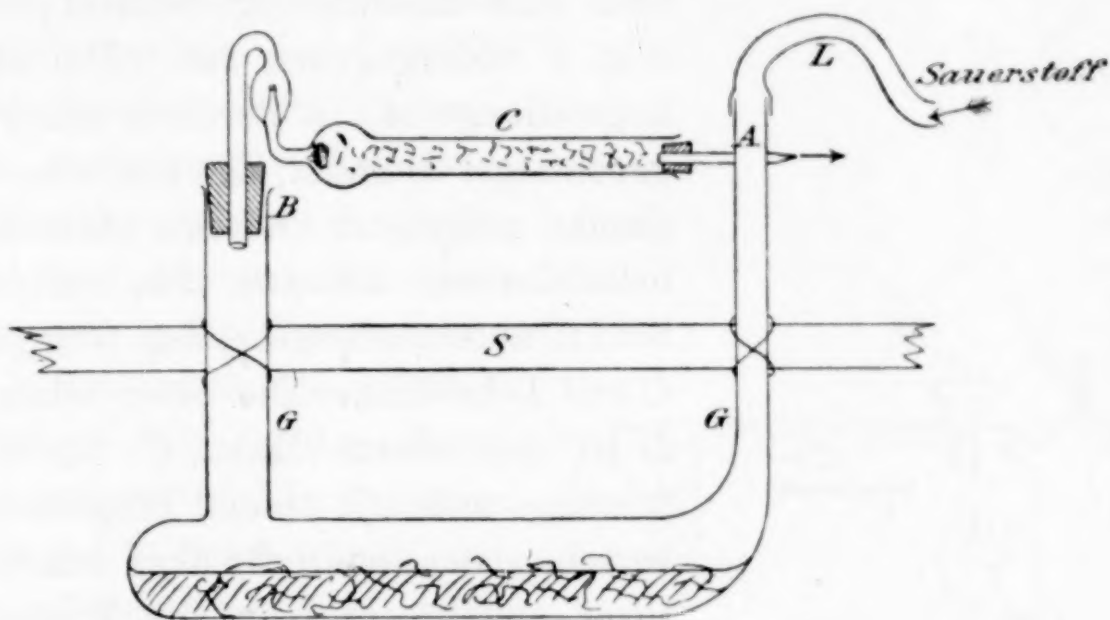


Fig. 1.

licher Niederschlag auf, der sich in einer Spur von Lauge wieder völlig klar auflöst. Blinde Versuche mit völlig reiner Thalliumlauge und künstlich zugesetztem Bleiacetat haben gezeigt, daß diese Ausfällung schon bei Anwesenheit der geringsten Spuren von Blei erfolgt; bei Bleikonzentrationen, die noch weit unterhalb derjenigen Konzentration liegen, bei welcher eine Ausfällung von Bleisulfat theoretisch möglich wird. Der ganze Vorgang ist nur durch Bildung eines sehr schwer löslichen Doppelsalzes Blei - Thalliumsulfat zu erklären, das sich bei Hinzufügung von Lauge wieder in  $\text{PbSO}_4$  und  $\text{TlOH}$  zersetzt. Es wurden daher Versuche angestellt, den entstandenen Niederschlag zu analysieren. Es zeigte sich dabei, daß beim Auswaschen der Thalliumgehalt des Niederschlages zwar langsam, aber stetig abnimmt, so daß es unmöglich war, Produkte von konstanter Zusammensetzung zu erhalten. Wahrscheinlich ist das Doppelsalz nur in Lösungen von bestimmter  $\text{Tl}$ -Konzentration beständig und spaltet sich in Wasser.

Es handelte sich also zunächst darum, das Blei aus der



Thalliumlauge zu entfernen, und da zeigte es sich zum Glück, daß schon bei einmaligem Umkristallisieren des  $\text{TlOH}$  das Blei restlos in der Mutterlauge verbleibt. Es wurde zu diesem Zwecke der Inhalt des oben beschriebenen Gefäßes durch ein kleines Asbestfilter in eine Porzellanschale gedrückt und im Vakuumexsikkator über Kaliumhydroxyd zum Teil eingedunstet, bis sich eine gröfsere Menge der nadelförmigen rein gelben Kristalle des  $\text{TlOH}$  ausgeschieden hatte. Zum Zwecke der Trennung der entstandenen Kristalle von

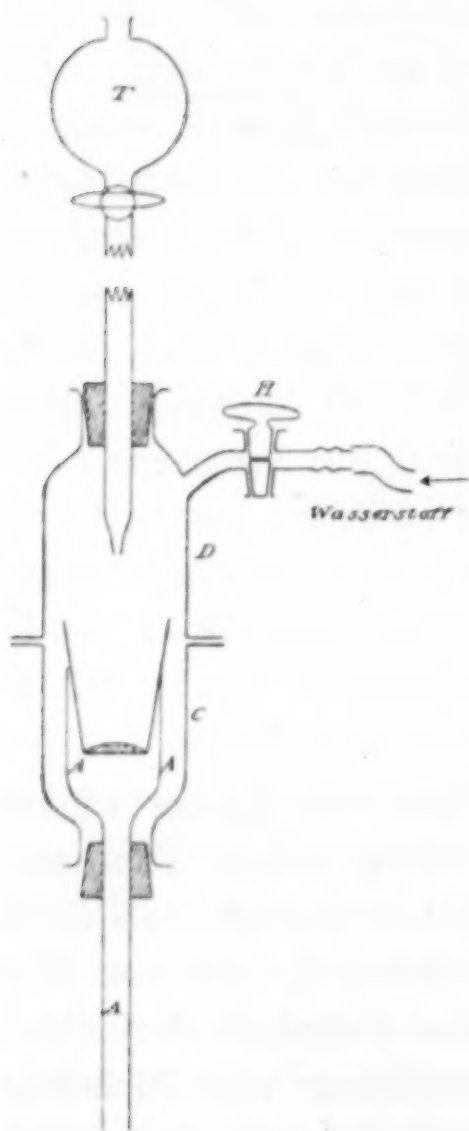


Fig. 2.

der stark bleihaltigen Mutterlauge wurde nun eine Einrichtung benutzt, die in Fig. 2 widergegeben ist. Die Goochtiiegelallonge  $A$ , in der sich ein Platin-goochtiiegel befindet, ist auf eine Saugflasche aufgesetzt und mit einer Kapsel umschlossen, die aus den mit einem Schliff aufeinandergesetzten Glasglocken  $C$  und  $D$  besteht. Die obere Glasglocke  $D$  ist mit einem Hahn  $H$  für Gaszuführung und mit einem Tropftrichter  $T$  versehen, der senkrecht über dem Goochtiiegel angebracht ist. Die Mutterlauge mit den Kristallen wird in den Goochtiiegel gebracht und unter Zuführung eines langsamen Wasserstoffstromes abgesaugt, dann wird, um die Kristalle zu waschen, durch den Tropftrichter  $T$  zunächst eiskühles Wasser, später Alkohol gegeben, und zuletzt das Hydroxyd im Wasserstoffstrome getrocknet. Das so erhaltene Thallohydroxyd ist rein gelb und seine Analyse entspricht genau der Formel  $\text{TlOH}$ . Schon nach etwa

2—3 tägigem Verweilen im Vakuumexsikkator über  $\text{KOH}$  verliert es jedoch seine gelbe Farbe, teils weil es sich unter dem Einfluß des stets in den Exsikkator eindringenden Sauerstoffs oberflächlich zu  $\text{Tl}_2\text{O}_3$  oxydiert, teils auch, weil es ganz allmählich sein Hydratwasser an das Trockenmittel abgibt. Aus diesem Grunde wurden alle Untersuchungen stets mit frisch hergestelltem  $\text{TlOH}$  ausgeführt, was bei der Einfachheit der beschriebenen Methode keine großen Schwierigkeiten bereitete.

## 2. Vergleichende Löslichkeitsbestimmungen des Thallohydroxyds und des Thallooxyds.

Das für die folgenden Untersuchungen benötigte Thallooxyd wurde hergestellt, indem Thallohydroxyd in ein durch einen Trockenschrank geführtes Verbrennungsrohr gegeben und im Stickstoffstrom auf  $150\text{--}200^\circ\text{C}$  erhitzt wurde. Die Dehydratation geht bei dieser Temperatur fast momentan vonstatten, indem das gelbe Hydroxyd eine stahlähnliche blauschwarze Färbung annimmt.

Bis zu einer Temperatur von  $40^\circ$  wurden die Löslichkeitsbestimmungen im Thermostaten ausgeführt. Eine Gaswaschflasche wurde in ihrem Innern mit Hartparaffin überzogen und mit Wasser und einer hinreichenden Menge  $\text{TlOH}$  beschickt. Die beiden Rohrenden *A* und *B* (Fig. 3) waren mit einem Y-Stück *C* mit den Hähnen *D* und *E* versehen, durch das die Flasche mit einem KIPPSchen Apparat für Wasserstoff in Verbindung stand. Wurde die Temperatur geändert und sollte sich die entsprechende Löslichkeit einstellen, so wurde *A* mit einem Gummistück ver-

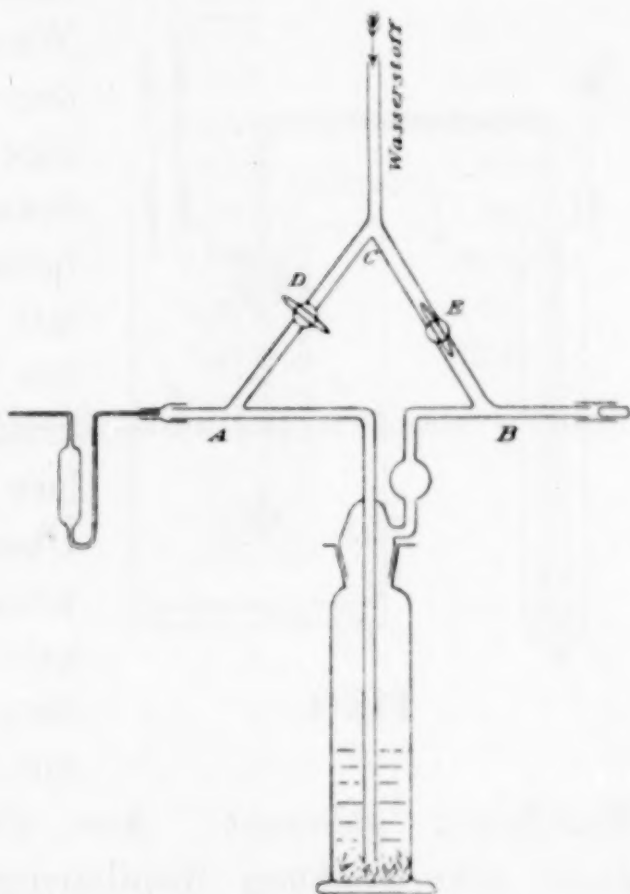


Fig. 3.

geschlossen und der Glashahn *D* ein wenig geöffnet, so daß die Flüssigkeit durch einen langsamen Wasserstoffstrom gerührt wurde. Zur Bestimmung des  $\text{TlOH}$ -Gehaltes wurde dann *B* geschlossen und bei *A* ein sehr genaues Pyknometer von 1.673 ccm Inhalt angebracht. Mit Hilfe des durch den Hahn *E* zuströmenden Wasserstoffs wurde die Flüssigkeit in das Pyknometer gedrückt. Bei Temperaturen über  $40^\circ$  war diese Anordnung nicht mehr brauchbar, da beim Überleiten in das Pyknometer die Flüssigkeit Kristalle ausschied. Aus diesem Grunde wurde eine Versuchsanordnung benutzt, die in Fig. 4 wiedergegeben ist. In dem Mantel des doppelwandigen Kupferzylinders *K*, dessen Inneres *L* mit einer konzentrierten Salzlösung gefüllt ist, die durch Luft gerührt wird, befindet sich die Heizflüssigkeit *H*. In die Salz-



lösung taucht ein Gefäß aus Jenaer Geräteglas *G*, welches mit Wasser und einem Überschuss der Substanz beschickt wurde. Zu Anfang war durch den das Gefäß verschließenden Gummistopfen ein Gasleitungsrohr geführt, und ein durch dasselbe geschickter Wasserstoffstrom bewirkte die Rührung des Inhaltes. Sollte die Konzentration der Lösung gemessen werden, so wurde das Gas-

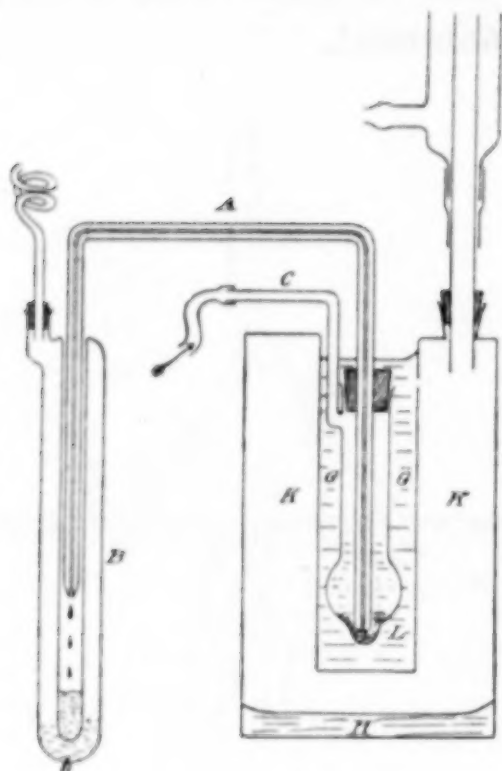


Fig. 4.

Einleituingsrohr herausgezogen und rasch durch ein an seinem unteren Ende mit einem kleinen Asbestfilter versehenes Kapillarrohr *A* ersetzt. Mittels eines durch das Rohr *C* eintretenden Wasserstoffstromes wurde dann ein Teil der Lösung in ein zweites doppelwandiges Gefäß aus Glas *B* übergepresst, dessen innerer Durchmesser nur 9 mm betrug. Der Mantel dieses Gefäßes war mit derselben Heizflüssigkeit, wie der des Kupfergefäßes gefüllt. Um das Auskristallisieren der Lösung in der Kapillare zu vermeiden, wurde diese vor dem Überleiten mit der Bunsenflamme ein wenig angewärmt. Die Versuchsflüssigkeit wurde also bis zum Aufenthalt in dem sehr tiefen und engen Gefäß *B* mit keiner atmosphärischen Luft in

Berührung gebracht. Aus diesem wurde sie dann rasch mit einer sehr genauen Kapillarpipette von ca. 1 ccm Inhalt hochgesogen. Da der Ausdehnungskoeffizient der Lauge ziemlich groß ist und daher gegen den des Glases berücksichtigt werden mußte, so war die angewandte Pipette mit einer ganzen Reihe von Marken versehen, bis zu deren oberster die heiße Flüssigkeit aufgesaugt wurde, während dann derjenige Teilstrich abgelesen wurde, den der Meniskus des Inhaltes nach dem Erkalten erreicht hatte. Die hierbei sich ausscheidenden Kristalle verstopften oft die Kapillare, so daß zu- meist vor dem Auslaufenlassen und Ausspülen der Pipette nochmals angewärmt werden mußte. Versuche haben ergeben, daß die durch die Pipettierung verursachten Ungenauigkeiten einen Fehler von 0.3 % nicht übersteigen.

Da die äußeren Umstände bei den bis 40° gemachten Untersuchungen es leicht zuließen, wurde auch das spezifische Gewicht der erhaltenen Laugen bestimmt. In Tabelle 1 sind die erhaltenen

Resultate wiedergegeben. Die erste Kolumne enthält die Temperaturen in Celsiusgraden, die zweite das Gewicht der abgemessenen 1.673 ccm Lauge, die dritte das spezifische Gewicht bei 15° C bezogen auf Wasser von 4°, die vierte und fünfte die bei Anwendung von TlOH bzw. Tl<sub>2</sub>O gefundenen Normalitäten.

Tabelle 1.

$t$ in °	Gewicht der Lösung	$s_{4}^{15}$	$n$ TlOH	$n$ Tl <sub>2</sub> O
0	2.058	1.231	1.151	1.150
18.5	2.2044	1.317	1.554	1.552
19.5	2.211	1.322	1.582	1.584
29	2.296	1.342	1.803	1.803
32.1	2.3064	1.377	1.861	1.863
33.1	2.3465	1.400	1.967	1.966
36	2.3703	1.417	2.075	2.071
40	2.424	1.446	2.240	2.244

Als Heizflüssigkeiten für die zweite Bestimmungsmethode wurden verwendet:

Allylchlorid . . . . .	Sdp. 46°
Äthylenchlorid . . . . .	„ 55°
Chloroform . . . . .	„ 61°
Methylalkohol . . . . .	„ 66°
Benzol . . . . .	„ 80°
Benzol-Toluolgemisch . . . . .	„ 91°
Wasser . . . . .	„ 100°

Es ist dabei zu bemerken, daß die Temperatur der Salzlösung stets 1—1.5° unter der der Heizflüssigkeit blieb, doch war sie auf ca.  $\frac{1}{10}$  Grad konstant. Die Resultate finden sich in Tabelle 2.

Tabelle 2.

$t$ in °	$n$ TlOH	$n$ Tl <sub>2</sub> O
44.5	2.442	2.451
54.1	2.940	2.932
59.4	3.281	3.274
64.6	3.601	3.613
78.5	4.673	4.660
90.0	5.705	5.694
99.2	6.708	6.721



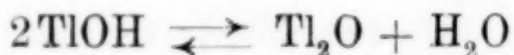
Wie ersichtlich, sind die mit Hilfe der zweiten Methode erhaltenen Werte nicht so ausserordentlich genau, wie die der ersten, doch lassen ihre Abweichungen keine einheitliche Tendenz erkennen. Die in Fig. 5 wiedergegebene Löslichkeitskurve zeigt vielmehr einen ganz normalen Verlauf, so dafs sicherlich die beiden festen Phasen  $\text{TlOH}$  und  $\text{Tl}_2\text{O}$  innerhalb des untersuchten Temperaturintervalles identisch werden, sobald sie sich mit der flüssigen Phase berühren.

Löslichkeitskurve des Thallohydroxyds in  $\text{H}_2\text{O}$ .



Fig. 5.

War es also auf dem hier beschrittenen Wege nicht gelungen, zur Kenntnis des Umwandlungspunktes



zu gelangen, so sind doch die nicht ganz uninteressanten Löslichkeitsverhältnisse des  $\text{TlOH}$  einem eingehenden Studium unterzogen worden, und es ist interessant um wieviel löslicher das Thallohydroxyd ist, als sämtliche Thalliumsalze. Diese Erkenntnis ist jedoch keineswegs überraschend, sie zeigt vielmehr, dafs auch hier wie in vielen anderen Fällen eine grofse Ähnlichkeit zwischen dem einwertigen Thallium und den Alkalimetallen besteht, bei welchen gleichfalls die Löslichkeit der Hydroxyde diejenige ihrer Salze bei weitem übersteigt.

#### Messung der Dissoziationsspannungen.

Da JOHNSTON in seiner Arbeit gar keinen numerischen Wert für die von ihm gemessenen Drucke angibt, so schien es ratsam, seine Experimente zu wiederholen. Erstaunlicherweise stellte sich

dabei heraus, daß das nach der oben angegebenen Methode hergestellte Thallohydroxyd ohne große Schwierigkeiten brauchbare Druckwerte lieferte. Der zu diesem Zweck konstruierte und mit einer kleinen Variation bereits von JOHNSTON verwendete Apparat ist in Fig. 6 dargestellt. Die Kugel *K* ist mit dem Barometer durch das U-Rohr *N* und ein gerades Rohrstück verbunden. Von letzterem zweigt sich ein zur Pumpe führendes Rohr ab, welches die Hähne *B* und *C* trägt. Zwischen *B* und *C* zweigt ein mit dem Hahne *A* versehenes Rohr ab, das zur Kugel *L* führt. Diese ist tiefer als der tiefste Punkt des U-Rohres *N* und enthält genügend Quecksilber, um beide Schenkel von *N* einige Zentimeter hoch füllen zu können, wenn in *L* ein Überdruck herrscht.

Dieses Quecksilber schließt den Raum, welcher kondensierbaren Wasserdampf enthält, von demjenigen ab, in dem sich die mit dem Wasserdampf ins Druckgleichgewicht zu bringende Luft befindet.

Die rechte Hälfte des Apparates befindet sich in einem großen mit Paraffinöl gefüllten Becherglas, das mit Thermometer und Rührvorrichtung versehen ist und mittels Eisendrahtspiralen durch den elektrischen Strom geheizt wird.

Um einen Versuch auszuführen, wird die Substanz in die Kugel *K* eingeführt und dieselbe zugeschmolzen. Während sämtliche Hähne geöffnet sind, wird evakuiert, wozu eine Sprengelpumpe diente. Es zeigte sich hierbei, daß man bei Nullgrad fast vollständiges Vakuum erhielt, da bei dieser Temperatur die Zersetzungsgeschwindigkeit des Thalliumhydroxyds noch sehr gering ist.

Sobald der Apparat luftleer war, wurde der Hahn *B* geschlossen und durch *C* und *A* Luft einströmen gelassen, bis das Quecksilber in *L*, die beiden Schenkel des U-Rohres bis ungefähr zur Hälfte füllte.

Mit Hilfe der drei Hähne wurde dann im Verlauf der Messung der Druck innerhalb sämtlicher Teile des Apparates so reguliert, daß das Quecksilber in den Schenkeln des U-Rohres gleich hoch stand, und der zu bestimmende Druck am Manometer abgelesen.

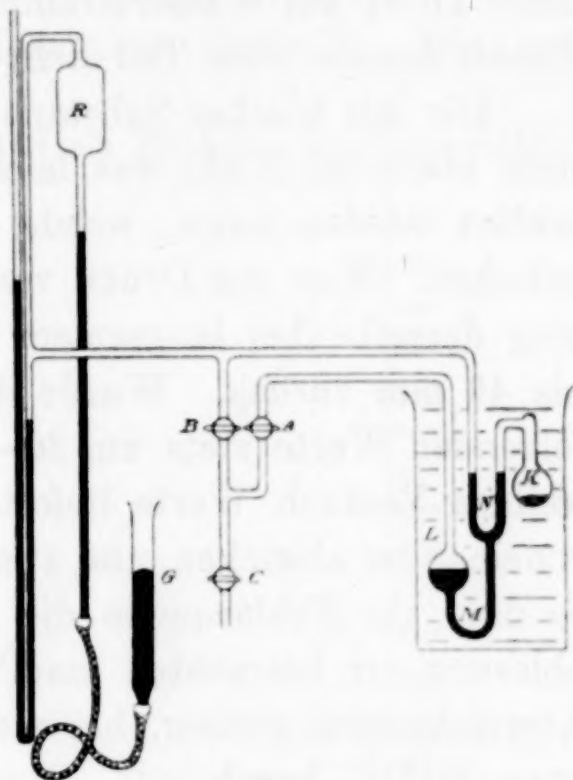


Fig. 6.



Zwecks feinerer Regulierung war an dem Manometer noch ein Druckregulator *R* angebracht, in welchen ein abgeschlossenes Luftquantum durch Heben und Senken des mit Quecksilber gefüllten Gefäßes *G* komprimiert und dilatiert werden konnte.

### Versuchsergebnisse:

Vor Beginn des Versuches wurde das in der Kugel *K* befindliche TlOH bei Wasserstrahlpumpenvakuum durch Wedeln mit einer Bunsenflamme zum Teil dehydratisiert.

Die mit frischer Substanz ausgeführten Messungen erwiesen sich stets etwas zu hoch, was leicht durch Spuren von Luft oder Wasser erklärt werden kann, welche den Kristallen auf irgendeine Weise anhaften. War der Druck von ca. 1 Atmosphäre erreicht worden, so ging derselbe bei langsamem Abkühlen in 12 Stunden nur auf 30 bis 40 mm zurück. Wurde dann nochmals evakuiert, so fielen die folgenden Werte stets um 20—30 mm niedriger aus. Während jeder weitere Versuch Werte lieferte, die um nicht mehr als 2—5 mm voneinander abwichen, und zwar stets nach verschiedenen Richtungen, so daß als Fehlerquelle die Ungenauigkeiten in der Temperaturablesung zu betrachten sind. Bei hohen Temperaturen waren die Abweichungen größer, bei niedrigen kleiner, was allerdings nur bis etwa 80° C herab gilt. Unter 80° ist die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung so gering, daß die während der längeren

Tabelle 3.

<i>t</i> in °	<i>p</i>	<i>t<sub>w</sub></i>	<i>t<sub>w</sub></i> berechnet
46.3	13?	15.6	—
71.5	23	24.8	25.1
79.1	42	35.0	33.5
83.2	53	39.4	38.0
89.5	73	45.6	45.0
91.8	83	48.1	47.5
97.3	110	53.7	53.5
101.6	135	58.0	58.2
105.4	163	62.0	62.3
110.6	212	67.8	68.1
116.5	279	74.2	74.5
122.2	364	80.65	80.5
130.0	509	89.2	89.2
135.7	673	95.6	95.8
140.0	770	100.6	100.5

Zeiträume, die hierzu benötigt werden, eintretenden Temperaturschwankungen eine mehr als auf 5—10% genaue Bestimmung der Dissoziationsdrucke verhindern. Bei diesen Temperaturen wird durchschnittlich erst in 2—3 Stunden Gleichgewicht erreicht.

Zwischen 80 und 100° stellt sich in 30—45 Minuten Gleichgewicht ein, bei Temperaturen über 100° sind nur etwa 10—15 Min. für diesen Zweck erforderlich.

In Tabelle 3 sind eine Reihe von Werten wiedergegeben, deren jeder das Mittel aus verschiedenen Messungen darstellt. Die bei

Logarithmen der Wasserdampfdrucke der  $\text{TlOH}$  als Funktion der Temperatur.



Fig. 7.

hohen Temperaturen gemessenen Drucke dürfen als sehr genau angesehen werden, da ihre Werte bei verschiedenen Versuchen, bei denen es gelang dieselbe Temperatur zu erreichen, was stets als ein Spiel des glücklichen Zufalls gelten darf, auf weniger als 1 mm miteinander übereinstimmten.

$t$  bedeutet die Temperatur in Celsiusgraden,  $p$  den Dissoziationsdruck des  $\text{TlOH}$  und  $t_w$  diejenigen Temperaturen, bei denen reines Wasser den unter  $p$  bezeichneten Dampfdruck besitzt.

In Fig. 7 sind die Logarithmen der Dissoziationsdrucke als Ordinaten und die zugehörigen Temperaturen als Abszissen aufgetragen; die so erhaltenen Punkte liegen beinahe auf einer Geraden.



In Fig. 8 ist  $t$  als Abszisse und  $t_w$  als Ordinate gewählt. Die entstehende Kurve ist ebenfalls eine Gerade. Diese Gerade gehorcht der empirischen Gleichung:

$$t_w = 1.1 t - 53.5$$

und die aus dieser Gleichung berechneten Werte für  $t_w$  sind in der vierten Kolumne der Tabelle 3 unter  $t_w$  ber. angegeben.

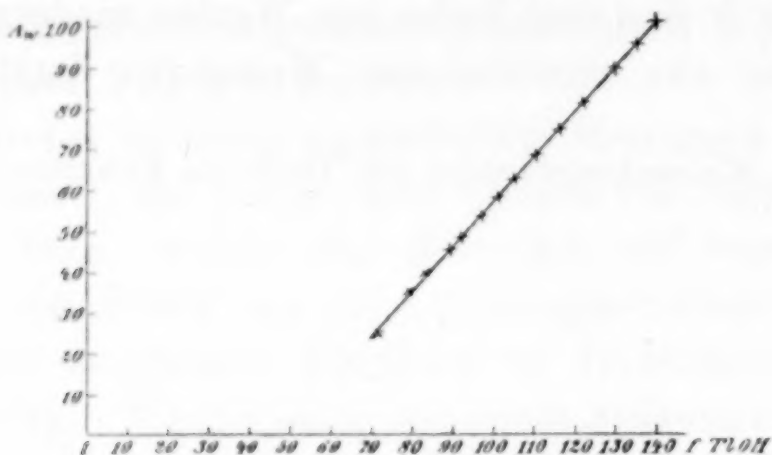


Fig. 8.

Auch JOHN JOHNSTON hat in seiner oben erwähnten Arbeit gefunden, daß die Beziehungen zwischen denjenigen Temperaturen, die zu gleichen Tensionen der von ihm gemessenen Hydroxyde und Karbonate, sowie auch des Wassers gehören, durch gerade Linien dargestellt werden. Er macht auch den Versuch, diese empirisch gefundene Tatsache mit Hilfe der TROUTONSchen Regel theoretisch zu begründen, doch bin ich der Meinung, daß die TROUTONSche Regel allein nicht imstande ist, eine hinreichende Theorie des Phänomens zu liefern, da in diesem Falle zwischen dem Koeffizienten von  $t$  und dem absoluten Gliede Beziehungen bestehen müßten, die offenbar nicht erfüllt sind. Überhaupt scheint mir eine bindende Beweisführung zurzeit noch nicht möglich. (Näheres siehe in der demnächst erscheinenden Dissertation.)

Die Gleichung:

$$\frac{d \ln p}{d T} = - \frac{Q}{R T^2},$$

wo  $Q$  die den Vorgang begleitende „Wärmetönung“ bedeutet, läßt sich für einander naheliegende Werte von  $T_1$  und  $T_2$  integrieren, weil  $Q$  in kleinen Intervallen als konstant gelten kann.

Man erhält:

$$\ln \frac{p_1}{p_2} = \frac{Q}{R} \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}.$$

Bei Umformung und Einführung BRIGGEScher Logarithmen ergibt sich:

$$Q = 4.57 \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \log \frac{p_1}{p_2}. \quad (2)$$

Die im Anfang der Arbeit angegebene und von NERNST gefundene Gleichung (1) liefert:

$$Q = 4.57 T (1.75 \log T + 3.6 - \log p). \quad (3)$$

In Tabelle 4 sind unter  $Q_{\text{ber.}}$  die mit Hilfe von Gleichung (2) und unter  $Q_N$  die mit Hilfe von Gleichung (3) berechneten Werte für  $Q$  wiedergegeben.

Tabelle 4.

$T_1 - 273$	$T_2 - 273$	$Q_{\text{ber.}}$	$T - 273$	$Q_N$
97.3	105.4	13.9	97.3	15.0
101.6	110.6	14.3	101.6	15.1
101.6	116.5	14.0	110.6	15.3
105.4	116.5	14.4	116.5	15.4
110.6	122.2	14.1	122.2	14.9
116.5	130	13.9	130	15.3
122.2	135.7	14.6	135.7	15.4
130	140	13.6	140	15.3
Mittelwert:		14.1		15.2

VON THOMSEN gef.: 12.88

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß die gegenseitige Übereinstimmung der Werte  $Q_{\text{ber.}}$  den Anforderungen der Genauigkeit entspricht, welche an die Methode der Berechnung gestellt werden können. Denn die Werte  $T_2 - T_1$  sind stets mit Fehlern behaftet, die leicht einen Betrag von mehreren Prozent erreichen können. Die gute Übereinstimmung der Werte von  $Q_N$  ist beachtenswert, da dieselben, bei den von JOHNSTON gemessenen Hydroxyden zu- meist mit der Temperatur ansteigen. Zwischen den Werten  $Q_N$ ,  $Q_{\text{ber.}}$  und  $Q$  (experimentell bestimmt) ist im allgemeinen keine allzu- groÙe Übereinstimmung zu erwarten. Doch weist JOHNSTON in seiner Arbeit darauf hin,<sup>1</sup> daß gerade bei den Hydroxyden, die schon bei tiefer Temperatur hohe Dissoziationsdrucke liefern (z. B.  $\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{aq}$  u.  $\text{Sr(OH)}_2 \cdot 8\text{aq}$ ), eine recht gute Übereinstimmung dieser Werte erhalten wird.

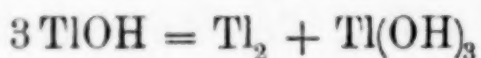
<sup>1</sup> Zeitschr. phys. Chem. 62, 350.



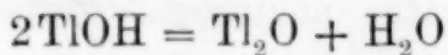
Wenn man das gleiche auch für das  $\text{TlOH}$  annimmt, so erscheint es auffallend, daß sowohl der Wert von  $Q_N$  als auch der Wert von  $Q_{\text{ber.}}$  wesentlich höher liegen, als der von THOMSON durch Subtraktion der Lösungswärmen des  $\text{TlOH}$  und des  $\text{Tl}_2\text{O}$  empirisch gefundene Wert 12.88. Eine Tatsache, die damit im Einklang steht, daß der unter Anwendung der NERNSTschen Formel mit Hilfe  $Q = 12.88$  zu  $78^\circ \text{C}$  gefundene Dissoziationspunkt des  $\text{TlOH}$  weit unter dem durch das Experiment gefundenen liegt. Es ist daher nicht ausgeschlossen, daß der Wert  $Q = 12.88$  zu niedrig ist, zumal nach meinen Erfahrungen nur äußerst schwer ein reines  $\text{Tl}_2\text{O}$  erhalten werden kann. Doch müßte dieses erst durch das Experiment bewiesen werden.

#### Lichtempfindlichkeit des Thallohydroxyds.

Bei meinen Versuchen machte ich die Beobachtung, daß das reingelbe  $\text{TlOH}$  sich im luftleeren Raume unter dem Einfluß des Sonnenlichtes verfärbt und allmählich im Laufe von mehreren Stunden eine dunkelgraue Färbung annimmt. Die Verfärbung geht anfangs außerordentlich rasch vor sich, doch verlangsamt sich die Zunahme der Intensität ständig und scheint bei einem gewissen Punkte Halt zu machen, was auf das Bestehen eines Gleichgewichtes deuten würde. Die Möglichkeit, daß sich ähnlich wie beim Silber, das Metall aus seinen Verbindungen unter dem Einfluß des Lichtes abzuscheiden vermöchte, scheint mir wegen der großen Affinität des Metalls zum Sauerstoff höchst unwahrscheinlich. Leichter schon wäre möglich, daß bei der Belichtung der Vorgang



eintritt, da derselbe, wie ich aus den Affinitäten berechnet habe, mit Zuführung einer geringen Arbeit vonstatten geht. Es wurde daher versucht, dreiwertiges Thallium in der von Licht bestrahlten Substanz nachzuweisen, doch ohne Erfolg. Interessant wäre es, wenn, was als dritte Möglichkeit in Frage kommt, das Gleichgewicht



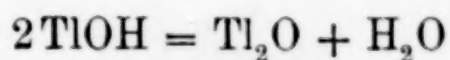
sich unter dem Einfluß des Lichtes veränderte. Versuche hierüber werden noch angestellt werden.

#### Zusammenfassung.

1. Es wurde eine Methode gefunden, mit Hilfe deren es gelang auf einfache Weise sowohl gesättigte Lösungen eines reinen Thallohydroxyds, als auch dieses in festem Zustande zu erhalten.

2. Da theoretische Betrachtungen die Annahme einer Umwandlung des Thallohydroxyds in Thallooxyd in der Lösung unterhalb 100° nahe legten, wurde zwischen 0 und 100° die Löslichkeitskurven sowohl des  $\text{TlOH}$  wie des  $\text{Tl}_2\text{O}$  bestimmt. Sie erwiesen sich als identisch.

3. Der Dissoziationsdruck des Thallohydroxyds wurde gemessen. Es erwies sich der aus der Reaktionswärme des Vorganges



berechnete Dissoziationspunkt von 78° als zu niedrig, er wurde zu 139° gefunden. Dementsprechend sind die aus den Dissoziationsspannungen berechneten Wärmetönungen durchweg größer, als die von THOMSEN (l. c.) gefundene.

4. Es wurde eine Lichtempfindlichkeit des Thallohydroxyds beobachtet. Doch gelang es noch nicht, die durch das Licht hervorgerufene chemische Reaktion zu bestimmen.

---

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter Leitung des verstorbenen Herrn Prof. Dr. R. ABEGG begonnen und nach seinem unerwarteten Hinscheiden zu Ende geführt, wobei Herr Privatdozent Dr. OTTO SACKUR mir des öfteren seine liebenswürdige Beihilfe zuteil werden liefs.

*Breslau, Phys.-chem. Institut der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 31. März 1911.



**Berichtigung zu der Arbeit:**  
**Über die Herstellung von reinem Hydrosulfit und über das**  
**System Hydrosulfit-Wasser.<sup>1</sup>**

Von

KARL JELLINEK.

Die Badische Anilin- und Sodafabrik macht darauf aufmerksam, daß einige von den in meiner obigen Arbeit gemachten Angaben und Schlüsse einer Berichtigung bedürfen. Sie weist darauf hin, daß technische Hydrosulfitlösungen stets alkalisch gemacht sind, und daß auch beim Auflösen von Hydrosulfit in Wasser zwecks Vermeidung von Zersetzung ein Zusatz von Alkali oder Ammoniak gemacht werden muß. Dieser Zusatz von Alkali sei von mir aber bei meinen Aussalz- und Entwässerungsversuchen S. 104—110 verschiedentlich unterlassen worden. Auf diesen Umstand sowie darauf, daß ich ein zum Teil zersetztes Hydrosulfit verwendet habe, sei zurückzuführen, daß in diesen Fällen ein zu niedrig prozentiges Hydrosulfit oder keine bzw. nur geringe Ausscheidung desselben erhalten wurde. Das von mir benutzte Hydrosulfitpräparat sei nur 80%ig gewesen, während das Handelsprodukt der Badischen Anilin- und Sodafabrik 88—90%ig sei. Wenn man alkalische Lösungen von Hydrosulfit verwendet, so finde auch bei Anwendung von weniger Kochsalz zum Aussalzen eine Zersetzung, wie sie von mir S. 104 gefunden wurde, nicht statt und ebenso trete, wenn man Alkali zusetze, die von mir bei der Entwässerung nach D.R.P. 160529 beobachtete Zersetzung S. 106 nicht ein, was ich vermutungsweise schon in meiner Abhandlung S. 107, Zeile 14 von unten äußerte; endlich biete ebensowenig bei Alkalizusatz das Aussalzen des wasserfreien Salzes direkt aus Lösungen gemäß Patent 171991 Schwierigkeiten, ohne daß hierfür sehr hoch konzentrierte Lösungen erforderlich seien.

<sup>1</sup> *Z. anorg. Chem.* **70** (1911), 93.

*Danzig, den 3. April 1911.*

Bei der Redaktion eingegangen am 5. April 1911.

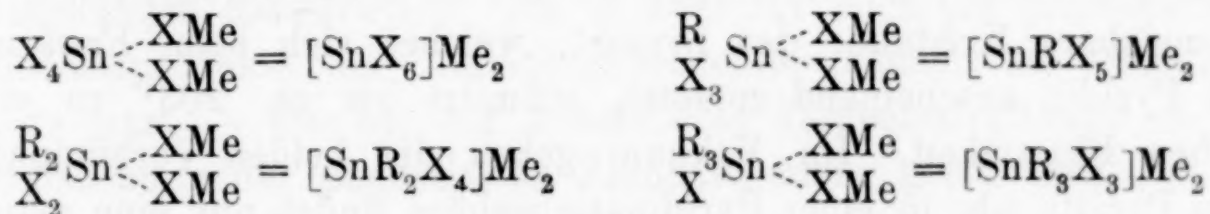
## Die Pyridinverbindungen der Zinnhalogenide.

Von

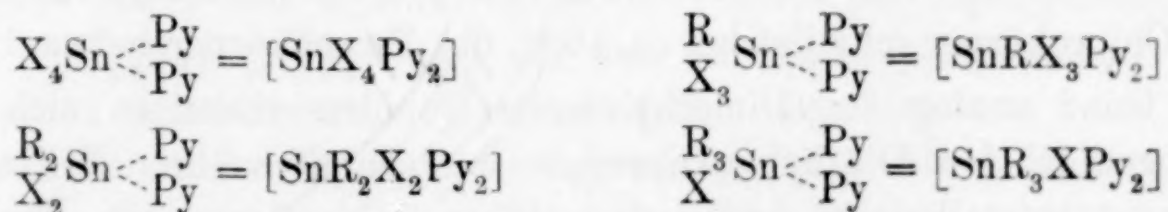
P. PFEIFFER.

(Unter experimenteller Mitarbeit von B. FRIEDMANN, R. LEHNARDT,  
H. LUFTENSTEINER, R. PRADÉ und K. SCHNURMANN.)

Wie ich vor kurzem mitgeteilt habe,<sup>1</sup> lassen sich eine ganze Reihe alkylierter und phenylierter Zinndoppelsalze darstellen, welche als Alkyl- resp. Phenylsubstitutionsprodukte der Hexachloro- und Hexabromostanneate  $[\text{SnCl}_6]\text{Me}_2$  und  $[\text{SnBr}_6]\text{Me}_2$  aufgefaßt werden müssen. Sie entstehen durch Anlagerung von halogenwasserstoffsäuren Aminen an die Alkyl- resp. Phenylzinnhalogenide  $\text{RSnX}_3$ ,  $\text{R}_2\text{SnX}_2$  und  $\text{R}_3\text{SnX}$ , so daß sich von Zinn die folgenden vier Doppelsalzreihen ableiten:



Im Anschluß an diese Untersuchung soll nun über die Pyridinadditionsprodukte der Zinnhalogenide berichtet werden. Als wichtigstes Resultat der Arbeit betrachte ich die Feststellung der Tatsache, daß beim Zinn vier Metallakreihen existieren, die den obigen vier Doppelsalztypen in Zusammensetzung und Konstitution völlig entsprechen:



Durch diesen Befund ergibt sich wiederum für Zinn die Koordinationszahl sechs; andererseits gewinnen die in der letzten Publi-

<sup>1</sup> Ann. 376 (1910), 310.



kation abgeleiteten Konstitutionsformeln der Zinndoppelsalze durch das Ergebnis der vorliegenden Arbeit wesentlich an Sicherheit.

Von den zu besprechenden Verbindungen haben WERNER und ich<sup>1</sup> vor einer Reihe von Jahren schon die Pyridinadditionsprodukte an Zinntetrachlorid und die Diäthylzinnhalogenide beschrieben und dazu verwendet, die Koordinationszahl des Zinns zu bestimmen; sie wurden von neuem dargestellt und untersucht.

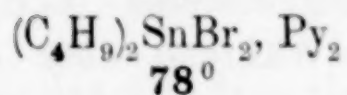
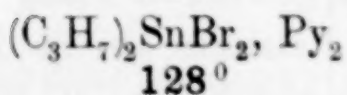
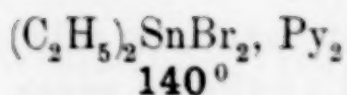
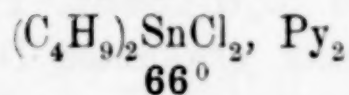
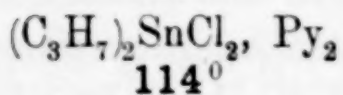
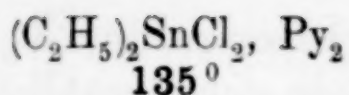
Zinntetrachlorid und Zinntetrabromid addieren je 2 Mol. Pyridin, indem die recht stabilen Verbindungen  $\text{SnCl}_4\text{Py}_2$  und  $\text{SnBr}_4\text{Py}_2$  entstehen. Beide Körper stellen amorphe, weiße, unschmelzbare Pulver dar, die bisher nicht in kristallisierter Form erhalten werden konnten. Im Vakuum ändert sich ihre Zusammensetzung nicht; in einer Pyridinatmosphäre nehmen sie noch Pyridin auf, wobei aber partielle Verflüssigung eintritt.

Diesen beiden Verbindungen schlossen sich die Pyridinadditionsprodukte des Monomethylzinnychlorids und Monomethylzinnbromids an, denen die Formeln  $\text{CH}_3\cdot\text{SnCl}_3\cdot\text{Py}_2$  und  $\text{CH}_3\cdot\text{SnBr}_3\cdot\text{Py}_2$  zukommen. Man erhält sie aus den Komponenten in Form amorpher, weißer Pulver. Das Chlorid läßt sich aus viel heißem Pyridin umkristallisieren; es bildet dann schöne, farblose, durchsichtige, unschmelzbare Kristalle; das Bromid, welches sich beim Erwärmen mit Pyridin anscheinend zersetzt, schmilzt bei ca.  $203^\circ$  zu einer trüben Flüssigkeit. Im Vakuum geben die beiden Verbindungen kein Pyridin ab, in einer Pyridinatmosphäre findet nur eine geringfügige Gewichtszunahme statt.

Ebenso wie die Zinntetrahalogenide und die Methylzinntrihalogenide addieren auch die Dimethylzinndihalogenide, obgleich sie nur noch 2 Halogenatome enthalten, 2 Mol. Pyridin. Die beiden so entstehenden Verbindungen,  $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2\cdot\text{Py}_2$  und  $(\text{CH}_3)_2\text{SnBr}_2\cdot\text{Py}_2$ , die wiederum vakuumkonstant sind und auch neben Pyridin ihre Zusammensetzung nicht ändern, bilden farblose, durchsichtige Kristalle; der Chlorokörper schmilzt bei ca.  $163^\circ$ , der Bromokörper bei ca.  $172^\circ$ .

Ganz analog den Dimethylzinnhalogeniden verhalten sich die Halogenide der Diäthyl-, Dipropyl- und Dibutylreihe. Es lassen sich gut kristallisierte Additionsprodukte der allgemeinen Formel,  $\text{R}_2\text{SnX}_2\cdot\text{Py}_2$ , isolieren, deren Schmelzpunkte in der folgenden kleinen Tabelle zusammengestellt sind:

<sup>1</sup> Z. anorg. Chem. 17 (1898), 82.



Besonders vorsichtig muß man bei der Darstellung der Verbindungen der Dipropyl- und Dibutylreihe sein, da hier leicht basische Salze entstehen; die Bildung der letzteren kann nur dann ganz vermieden werden, wenn man die Halogenide aus möglichst wenig überschüssigem, absolutem Pyridin kristallisiert. Bei zwei Additionsprodukten der Dialkylreihe, bei den Körpern  $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2, \text{Py}_2$  und  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SnCl}_2, \text{Py}_2$  wurde noch die interessante Tatsache konstatiert, daß sie sich ohne Zersetzung aus Äthyl- und Methylalkohol umkristallisieren lassen.

Es wurde nun versucht, an die Trialkylzinnhalogenide  $\text{R}_3\text{SnX}$  und die Tetraalkylzinnverbindungen  $\text{R}_4\text{Sn}$  Pyridin zu addieren; jedoch ohne Erfolg. Jedenfalls geben die Komponenten weder bei gewöhnlicher Temperatur noch bei  $0^\circ$  feste Verbindungen miteinander, wie es ja bisher auch nicht gelungen ist, Doppelsalze dieser Alkylzinnverbindungen darzustellen. Da es aber für mich von Interesse war, Additionsprodukte der Zinnmonohalogenide kennen zu lernen, so wurde jetzt — wie bei der Arbeit über Doppelsalzbildung — zur Untersuchung der phenylierten Zinnhalogenide geschritten, in der Hoffnung, hier das gewünschte Ziel zu erreichen. Begonnen wurde mit dem Studium der Diphenylzinnhalogenide. Das Resultat war folgendes.

Diphenylzinnchlorid und Diphenylzinnbromid kristallisieren aus Pyridin in Form farbloser Additionsprodukte, denen die Formeln:  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnCl}_2, \text{Py}_4$  und  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnBr}_2, \text{Py}_4$  zukommen. An freier Luft und im Exsikkator verwitern sie schnell; hierbei gehen sie unter Abgabe von 2 Mol. Pyridin in die beiden Körper  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnCl}_2, \text{Py}_2$  und  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnBr}_2, \text{Py}_2$  über, die nun ihrerseits vakuumstabil sind. In schön kristallisiertem Zustand erhält man letztere beim Umkristallisieren der Tetrapyridinverbindungen aus Alkohol.

Die Diphenylzinnhalogenide geben also genau so wie die Dialkyl-, Monoalkyl- und alkylfreien Zinnhalogenide stabile Additionsprodukte mit 2 Mol. Pyridin, sie besitzen aber die spezielle Eigenschaft, darüber hinaus noch weitere 2 Pyridinmoleküle in lockerer Form zu binden.

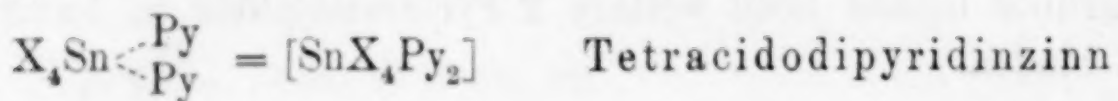


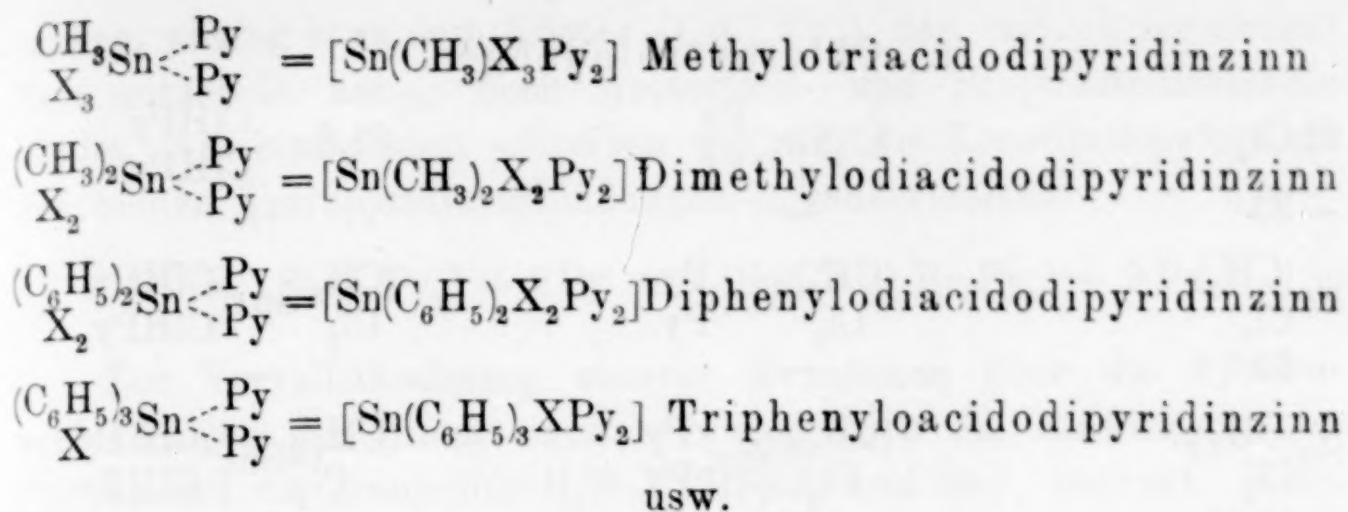
Löst man nun die Triphenylzinnhalogenide,  $(C_6H_5)_3SnCl$  und  $(C_6H_5)_3SnBr$ , in wenig Pyridin, so scheiden sich allmählich schöne, farblose Kristalle ab, in denen die gesuchten Additionsprodukte der Monohalogenidreihe  $(C_6H_5)_3SnCl$ ,  $Py_2$  und  $(C_6H_5)_3SnBr$ ,  $Py_2$  vorliegen. Während aber die übrigen bisher erwähnten Dipyridinverbindungen, auch die der Diphenylreihe, durchaus stabile Substanzen darstellen, sind die beiden Additionsprodukte der Monohalogenidreihe außerordentlich leicht zersetzlich. An freier Luft oder im Phosphorpentoxydextsikkator verlieren sie in wenigen Tagen ihren gesamten Pyridingehalt. Dieses Resultat ist um so bemerkenswerter, als Tetraphenylzinn sich überhaupt nicht mehr mit Pyridin verbindet, so daß die Stärke der Nebervalenzen des Zinns systematisch von den Diphenylzinnhalogeniden zum Tetraphenylzinn abnimmt.

Zusammenfassend sehen wir also, daß die untersuchten Zinntetrahalogenide, Methylzinntrihalogenide, Dialkylzinndihalogenide, Diphenylzinndihalogenide und Triphenylzinnmonohalogenide ausnahmslos Additionsprodukte mit 2 Mol. Pyridin geben und daß sich nur von den Diphenylzinnhalogeniden außerdem noch gut definierte Verbindungen mit mehr als 2 Pyridinmolekülen ableiten.

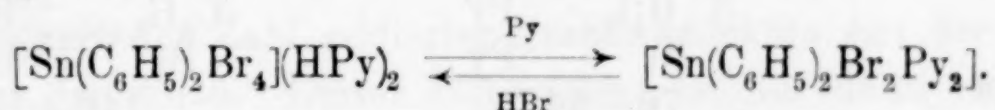
Dieses experimentelle Ergebnis erinnert ganz auffällig an die von uns bei der Doppelsalzbildung festgestellten zahlenmäßigen Beziehungen; auch hier fanden wir, daß die verschiedenartigsten Halogenide:  $SnX_4$ ,  $R_3SnX$ ,  $R_2SnX_2$  und  $R_3SnX$ , falls überhaupt Addition stattfand, 2 Mol. des Addenden aufnehmen. Wir werden also auf Grund der Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zu Konstitutionsformeln der Pyridinadditionsprodukte kommen, die den in der vorigen Mitteilung abgeleiteten Formeln der Doppelsalze entsprechen.

Da nun nach obigem die Zahl der im Zinnhalogenid vorhandenen Halogenatome ohne Einfluß auf die Zahl addierter Pyridinmoleküle ist, so können die Pyridinmoleküle nicht zwischen das Zinnatom und die Halogenatome eingelagert oder an letztere addiert sein, vielmehr müssen wir annehmen, daß reine Anlagerungsverbindungen (im Sinne der WERNERSchen Definition) vorliegen, indem die Pyridinmoleküle in direkter koordinativer Bindung mit dem Zinnatom stehen, und so die freien Koordinationsstellen desselben ausfüllen. Hiernach müssen wir den Dipyridinadditionsprodukten die folgenden Konstitutionsformeln zuschreiben:





Diese Formeln der Pyridinadditionsprodukte bringen die nahen, theoretischen Beziehungen, die wie oben erwähnt, zwischen ihnen und den Doppelsalzen herrschen, klar zum Ausdruck. Man braucht in den Formeln der Pyridinverbindungen nur die Pyridinmoleküle durch Salzmoleküle wie ClHPy, BrHPy usw. zu ersetzen, oder sich Chlorwasserstoff, resp. Bromwasserstoff zwischen Zinn und Pyridin eingelagert zu denken, um direkt die Formeln der entsprechenden Doppelsalze zu erhalten. In diesem Zusammenhang ist es wohl von Interesse, daß sich die Verbindungen der beiden Körperklassen leicht gegenseitig ineinander umwandeln lassen. Löst man z. B. die Doppelsalze  $[\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_4](\text{HPy})_2$  und  $[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Br}_4](\text{HPy})_2$  in wenig warmem Pyridin und läßt dann die Lösungen erkalten und verdunsten, so kristallisieren allmählich die Metalllake  $[\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2\text{Py}_2]$  phenylreihe  $[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Br}_4](\text{HPy})_2$  beim und  $[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Br}_2\text{Py}_2]$  aus. Ferner geht das Doppelsalz der Di-Behandeln mit Pyridin in die Verbindung  $[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Br}_2\text{Py}_2]$  über, welcher letzterer Körper sich dann wieder mit alkoholischer Bromwasserstoffsäure in das Doppelsalz zurückverwandeln läßt. Wir haben hier also die reversiblen Beziehungen:



Im folgenden sollen nun die wichtigsten Zinnhalogenide und ihre Pyridinadditionsprodukte und Doppelsalze tabellarisch zusammengestellt werden, um so einen Überblick über die konstitutionellen Beziehungen der einzelnen Verbindungen zu geben.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Bei jeder einzelnen Verbindung ist eine Angabe über den Schmelzpunkt beigelegt; die meisten Doppelsalze und Pyridinadditionsprodukte haben keinen scharfen Schmelzpunkt, so daß die betreffenden Zahlenangaben nur orientierenden Charakter haben.



a) Chloroverbindungen.

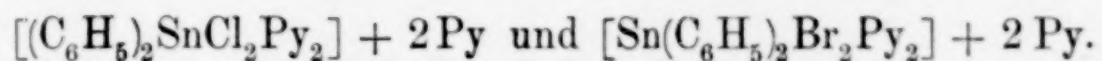
$\text{SnCl}_4$ — 33°	$\text{Cl}_4\text{Sn} \begin{smallmatrix} \text{Py} \\ \text{Py} \end{smallmatrix}$ —	$\text{Cl}_4\text{Sn} \begin{smallmatrix} \text{ClHPy} \\ \text{ClHPy} \end{smallmatrix}$ —
$\text{Sn} \begin{smallmatrix} (\text{CH}_3) \\ \text{Cl}_3 \end{smallmatrix}$ 43°	$(\text{CH}_3)\text{Sn} \begin{smallmatrix} \text{Py} \\ \text{Py} \end{smallmatrix}$ —	$(\text{CH}_3)\text{Sn} \begin{smallmatrix} \text{ClHPy} \\ \text{ClHPy} \end{smallmatrix}$ —
$\text{Sn} \begin{smallmatrix} (\text{CH}_3)_2 \\ \text{Cl}_2 \end{smallmatrix}$ 108°	$(\text{CH}_3)_2\text{Sn} \begin{smallmatrix} \text{Py} \\ \text{Py} \end{smallmatrix}$ 163°	$(\text{CH}_3)_2\text{Sn} \begin{smallmatrix} \text{ClHPy} \\ \text{ClHPy} \end{smallmatrix}$ 143—144°
$\text{Sn} \begin{smallmatrix} (\text{C}_6\text{H}_5)_2 \\ \text{Cl}_2 \end{smallmatrix}$ 42°	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn} \begin{smallmatrix} \text{Py} \\ \text{Py} \end{smallmatrix}$ 151°	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn} \begin{smallmatrix} \text{ClHPy} \\ \text{ClHPy} \end{smallmatrix}$ 186°
$\text{Sn} \begin{smallmatrix} (\text{C}_6\text{H}_5)_3 \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$ 112—113°	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn} \begin{smallmatrix} \text{Py} \\ \text{Py} \end{smallmatrix}$ 81—84°	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn} \begin{smallmatrix} \text{ClHPy} \\ \text{ClHPy} \end{smallmatrix}$ 169—170°

b) Bromoverbindungen.

$\text{SnBr}_4$ 30°	$\text{Br}_4\text{Sn} \begin{smallmatrix} \text{Py} \\ \text{Py} \end{smallmatrix}$ —	$\text{Br}_4\text{Sn} \begin{smallmatrix} \text{BrHPy} \\ \text{BrHPy} \end{smallmatrix}$ —
$\text{Sn} \begin{smallmatrix} (\text{CH}_3) \\ \text{Br}_3 \end{smallmatrix}$ 53°	$(\text{CH}_3)\text{Sn} \begin{smallmatrix} \text{Py} \\ \text{Py} \end{smallmatrix}$ 203°	$(\text{CH}_3)\text{Sn} \begin{smallmatrix} \text{BrHPy} \\ \text{BrHPy} \end{smallmatrix}$ 165—172°
$\text{Sn} \begin{smallmatrix} (\text{CH}_3)_2 \\ \text{Br}_2 \end{smallmatrix}$ 78°	$(\text{CH}_3)_2\text{Sn} \begin{smallmatrix} \text{Py} \\ \text{Py} \end{smallmatrix}$ 173°	$(\text{CH}_3)_2\text{Sn} \begin{smallmatrix} \text{BrHPy} \\ \text{BrHPy} \end{smallmatrix}$ 108—112°
$\text{Sn} \begin{smallmatrix} (\text{C}_6\text{H}_5)_2 \\ \text{Br}_2 \end{smallmatrix}$ 38°	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn} \begin{smallmatrix} \text{Py} \\ \text{Py} \end{smallmatrix}$ 155°	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn} \begin{smallmatrix} \text{BrHPy} \\ \text{BrHPy} \end{smallmatrix}$ 195°
$\text{Sn} \begin{smallmatrix} (\text{C}_6\text{H}_5)_3 \\ \text{Br} \end{smallmatrix}$ 121—123°	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn} \begin{smallmatrix} \text{Py} \\ \text{Py} \end{smallmatrix}$ 78—84°	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn} \begin{smallmatrix} \text{BrHPy} \\ \text{BrHPy} \end{smallmatrix}$ 146—153°

Noch nicht erörtert wurden bisher die Konstitutionsformeln der Tetrapyridinverbindungen  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnCl}_2, \text{Py}_4$  und  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnBr}_2, \text{Py}_4$ . Es läßt sich hier nur folgendes aussagen: Die beiden Körper gehen durch Pyridinabgabe leicht in die stabilen Dipyridinverbindungen  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnCl}_2\text{Py}_2]$  und  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnBr}_2\text{Py}_2]$  über, sie sind demnach als Pyridinanlagerungsprodukte der letzteren aufzufassen. Wahrscheinlich vermögen die in bezug auf die Zinnatome koordinativ gesättigten Dipyridinverbindungen noch weiter in zweiter Sphäre aufbauend zu

wirken, analog etwa dem Körper  $[\text{CrCl}_3\text{Py}_3]$ , der, wie ich vor einiger Zeit mitgeteilt habe,<sup>1</sup> noch Acetonitril- und Propionitrilmoleküle bindet. Am einfachsten schreiben wir also die Konstitutionsformeln der beiden Tetrapyridinverbindungen folgendermaßen:



Zur Vervollständigung unserer Kenntnisse über die Pyridinverbindungen der Zinnhalogenide wurde noch die Einwirkung von Pyridin auf die Zinnjodide  $\text{R}_2\text{SnJ}_2$ ,  $\text{RSnJ}_3$  und  $\text{SnJ}_4$  studiert. Hierbei ergaben sich ganz unerwartete Resultate.

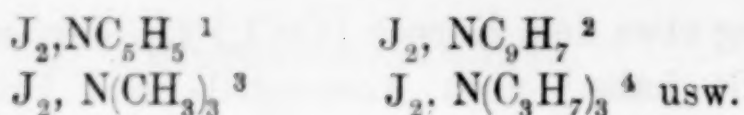
Die Dialkylzinnjodide  $(\text{CH}_3)_2\text{SnJ}_2$  und  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SnJ}_2$  schlossen sich allerdings noch ganz den Dialkylzinnchloriden und -bromiden an; sie geben Additionsprodukte mit 2 Mol. Pyridin, die weder über Chlorkalzium noch neben Pyridin ihre Zusammensetzung wesentlich ändern, also wohl die Konstitutionsformeln  $[(\text{CH}_3)_2\text{SnJ}_2\text{Py}_2]$  und  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SnJ}_2\text{Py}_2]$  besitzen. Dagegen nehmen Monomethylzinnjodid und Zinntetrajodid den entsprechenden Chloriden und Bromiden gegenüber eine ausgesprochene Sonderstellung ein. Monomethylzinnjodid addiert nämlich in einer Pyridinatmosphäre mindestens 6 Mol. Pyridin, während Zinntetrajodid unter den gleichen Bedingungen über 10 Mol. des Amins aufnimmt. Es entstehen so labile, pyridinreiche Verbindungen, die neben Chlorcalcium wieder einen Teil ihres Pyridingehaltes verlieren, indem die recht stabilen Körper  $\text{CH}_3\cdot\text{SnJ}_3, 4\text{Py}$  und  $\text{SnJ}_4, 5\text{Py}$  zurückbleiben.

Vergleicht man nun diese Tatsachen mit den obigen Angaben über die Pyridinverbindungen der Zinnchloride und Zinnbromide, so ergibt sich folgender auffallende Gegensatz: Bei den Chloriden und Bromiden weitgehende Übereinstimmung in der Zusammensetzung der einzelnen Molekülverbindungen, bei den entsprechenden Jodiden Abhängigkeit der Zahl addierter Pyridinmoleküle von der Zahl vorhandener Jodatome. Dieser Unterschied ist nur dann verständlich, wenn wir den Jodatomen eine starke Affinität zum Pyridin zuschreiben, also annehmen, daß die in bezug auf die Koordinationszahl des Zinns überschüssigen Pyridinmoleküle von den Jodatomen gebunden werden.

Daß in der Tat dem Jod ein ausgesprochenes Bindevermögen für Amine zukommt, geht aus der Existenz folgender Verbindungen des freien Jods hervor:

<sup>1</sup> Ber. 33 (1900), 2686.





Auch die zahlreichen bekannten Additionsprodukte des Jodchlorids ClJ deuten auf diese Eigenschaft des Jods hin.<sup>5</sup>

### Experimenteller Teil.<sup>6 7</sup>

#### 1. Tetrachlorodipyridinzinn $[\text{SnCl}_4\text{Py}_2]$ .

Siehe auch WERNER und PFEIFFER, *Z. anorg. Chem.* **17** (1898), 82. — Man gibt zu gut gekühltem Zinntetrachlorid tropfenweise trockenes Pyridin, indem man dafür sorgt, daß keine Feuchtigkeit zutreten kann. Unter starker Wärmeentwicklung bildet sich ein weißes Pulver, welches man ca.  $\frac{1}{2}$  Tag lang in Berührung mit überschüssigem Pyridin läßt. Das entstandene Additionsprodukt preßt man auf Ton ab und trocknet es in einem mit Chlorcalcium beschickten Vakuumexsikkator bis zur Gewichtskonstanz.

Der Körper stellt ein amorphes, weißes Pulver dar, welches sich beim Erhitzen auf höhere Temperatur zersetzt, ohne vorher zu schmelzen. Es ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich; in Pyridin löst es sich nur ganz wenig; beim Verdunsten der Lösung in Pyridin bleibt ein minimaler klebriger Rückstand.

In einer Pyridinatmosphäre nimmt die Substanz um ca. 15.2% an Gewicht zu, entsprechend einer Pyridinaufnahme von ca. 0.8 Mol.; hierbei entsteht eine dickschleimige, weiße Masse.

Analyse:<sup>8</sup>

0.3095 g Substanz gaben	0.1117 g $\text{SnO}_2$ .
0.3604 g „ „	0.1294 g $\text{SnO}_2$ .

<sup>1</sup> WAENTIG, *Zeitschr. phys. Chem.* **68** (1910), 513.

<sup>2</sup> CLAUS und ISEL, *Ber.* **15** (1882), 824.

<sup>3</sup> NORRIS, *Am.* **20** (1898), 51. — REMSEN und NORRIS, *Am.* **18** (1896), 90.

<sup>4</sup> NORRIS und FRANKLIN, *Am.* **21** (1899), 506.

<sup>5</sup> Siehe vor allen PICTET und KRAFFT, *Bl.* [3] **7** (1892), 73. — DITTMAR, *Ber.* **18** (1885), 1612.

<sup>6</sup> Über den Anteil der einzelnen Mitarbeiter an der Ausführung der Versuche siehe die betreffenden Dissertationen.

<sup>7</sup> Über die Durchführung der Analysen bei den alkylierten und phenylierten Verbindungen siehe die Bemerkungen am Schlusse der Abhandlung: „Beitrag zur Theorie der Doppelsalze“, *Ann.* **376** (1910), 343.

<sup>8</sup> Zur Analyse wurde die Substanz durch Kochen mit konzentriertem wässerigem Ammoniak zersetzt; dann wurde mit verdünnter  $\text{HNO}_3$  angesäuert, wiederum aufgeköcht, der Zinnsäureniederschlag abfiltriert und im Filtrat wie üblich das Chlor bestimmt.

0.3095 g Substanz gaben 0.4103 g AgCl.

0.3604 g „ „ 0.4822 g AgCl.

Ber.: Sn 28.40 Cl 33.89

Gef.: Sn 28.44 28.30 Cl 32.78 33.08

## 2. Tetrabromodipyridinzinn $[\text{SnBr}_4\text{Py}_2]$ .

Dieser Körper wird ganz analog dem vorhergehenden dargestellt. Um ein möglichst analysenreines Produkt zu erhalten, muß man vor allem für gute Trockenheit der Komponenten sorgen und während des Prozesses jeglichen Zutritt von Luftfeuchtigkeit vermeiden.

Das Additionsprodukt bildet ein amorphes, weißes Pulver, welches in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich ist. Beim Erhitzen zersetzt es sich, ohne vorher zu schmelzen; schon unter  $200^\circ$  tritt Gelbfärbung auf. In einer Pyridinatmosphäre zeigt der Körper im Verlauf mehrerer Wochen eine Gewichtsvermehrung von 47.4%, entsprechend einer Aufnahme von stark  $3\frac{1}{2}$  Mol. Pyridin; das entstandene Produkt hat eine dickschleimige Konsistenz.<sup>1</sup>

Analysiert wurde eine im Vakuumexsikkator bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Substanzprobe. Der etwas zu tiefe Bromgehalt deutet darauf hin, daß ein wenig hydrolytisches Produkt beigemischt ist, dessen Bildung sich nicht ganz vermeiden läßt.

### Analyse:

0.2352 g Substanz gaben 0.0598 g  $\text{SnO}_2$ .

0.4150 g „ „ 0.1050 g  $\text{SnO}_2$ .

0.2352 g „ „ 0.2871 g AgBr.

0.4150 g „ „ 0.5088 g AgBr.

Ber.: Sn 19.93 Br 53.60

Gef.: Sn 20.04 19.94 Br 51.94 52.17

## 3. Pyridinadditionsprodukt an Tetrajododipyridinzinn $[\text{SnJ}_4\text{Py}_2] + 3\text{Py}$ .

Stellt man Zinntetrajodid in eine Pyridinatmosphäre neben Natronkalk, so bläht es sich auf und wird zuerst schwarz, dann braun und weiterhin gelb; schließlich geht es in eine ölige braune Masse über. Mit dieser Farbenänderung ist nun eine starke Gewichtszunahme verbunden. Die ersten Anteile von Pyridin werden sehr schnell aufgenommen; sobald sich die Substanz gelb gefärbt

<sup>1</sup> Die Substanz ist schon bei einem Gesamtgehalt von ca. 3 Mol. Pyridin zum Teil ölig.



hat, was bei einer Gewichtszunahme von etwa 70% der Fall ist, erfolgt die Addition langsamer. Bis zu einer Gewichtsvermehrung von ca. 140%, entsprechend etwa der Aufnahme von 11 Mol. Pyridin, bleibt die Substanz fest, dann beginnt sie mehr und mehr ölig zu werden.

Eine Substanzprobe (ursprüngliches Gewicht 0.5326 g), die ca. 98% an Gewicht zugenommen hatte, also nicht ganz 8 Mol. Pyridin enthielt, wurde über Phosphorpentoxyd gestellt. Sofort trat starke Gewichtsabnahme ein. Nach 2 Tagen betrug die Zunahme nur noch 66.7% (Farbe der Substanz orangegelb), nach einem weiteren Tage noch 63.7% (Farbe hellbraun). Von nun ab war der Gewichtsverlust viel geringer; in den nächsten 3 Tagen wurden durchschnittlich je 0.7% Pyridin, in weiteren 3 Tagen je 0.4%, dann je 0.3% abgegeben usw. Gewichtskonstanz stellte sich nicht ein; eine geringe Abnahme von etwa 0.12% pro Tag blieb bestehen.

Da nun die Aufnahme von 5 Pyridinmolekülen einer Gewichtsvermehrung von 63.0% entspricht, so folgt aus diesen Daten, daß eine relativ stabile Verbindung von Zinntetraiodid mit Pyridin von der Formel  $\text{SnJ}_4 + 5\text{Py}$  existiert. Diese Verbindung gibt über Phosphorpentoxyd allmählich Pyridin ab, in einer Pyridinatmosphäre aber nimmt sie noch eine größere Zahl Pyridinmoleküle auf.

#### 4. Methylotrichloridipyridinzinn $[\text{Sn}(\text{CH}_3)\text{Cl}_3\text{Py}_2]$ .

Man fügt zu einer absolut ätherischen Lösung von Monomethylzinnchlorid<sup>1</sup> trockenes Pyridin, filtriert den entstandenen weißen Niederschlag ab und trocknet ihn im Exsikkator auf Ton. Oder man gibt direkt zu festem Methylzinnchlorid einen Überschufs von trockenem Pyridin und erwärmt dann das Ganze zur Vollendung der Reaktion einige Zeit auf dem Wasserbad.

Das so dargestellte Additionsprodukt bildet ein amorphes weißes Pulver, dessen Zusammensetzung unabhängig davon ist, ob es im Vakuumexsikkator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet oder aber in einer Pyridinatmosphäre aufbewahrt wird. Aus viel heißem Pyridin läßt sich der Körper in kristallisiertem Zustand erhalten. Er besteht dann aus schönen, farblosen, durchsichtigen, kompakten Kristallen.

Die Verbindung ist sehr beständig; sie besitzt keinen Schmelzpunkt. In Wasser ist sie schon bei gewöhnlicher Temperatur gut

<sup>1</sup> Darstellung siehe PFEIFFER und LEHARDT, *Ber.* **36** (1903), 3027.

und klar löslich; beim Kochen trübt sich die Lösung nicht, auch nicht auf Zusatz von Pyridin. Kalter Alkohol löst die Verbindung kaum, kaltes Pyridin sehr wenig; kocht man mit Alkohol resp. Pyridin, so tritt Lösung ein. In Äther ist die Verbindung unlöslich.

Analyse:

a) Amorphes, in einer Pyridinatmosphäre aufbewahrtes Produkt.

0.1196 g	Substanz	gaben	0.1257 g	AgCl.
0.1102 g	„	„	0.1162 g	AgCl.
0.1017 g	„	„	0.1070 g	AgCl.
0.1334 g	„	„	0.1608 g	CO <sub>2</sub> und 0.0381 g H <sub>2</sub> O.
0.1534 g	„	„	0.1848 g	CO <sub>2</sub> „ 0.0415 g H <sub>2</sub> O.

Ber.: Cl 26.73                      C 33.12                      H 3.26

Gef.: Cl 25.99    26.07    26.01    C 32.88    32.85    H 3.20    3.03

b) Amorphes, vakuumkonstantes Produkt:

0.5345 g	Substanz	gaben	0.5585 g	AgCl.
0.5490 g	„	„	0.5732 g	AgCl.

Ber.: Cl 26.73

Gef.: Cl 25.84    25.82

1.9848 g vakuumkonstantes Produkt nahmen in einer Pyridinatmosphäre im Verlauf mehrerer Wochen zu um 0.0266 g. Die Gewichtsvermehrung betrug also nur 1.34%, was einer Aufnahme von 0.06 Mol. Pyridin entspricht.

c) Kristallisiertes Produkt:

0.0902 g	Substanz	gaben	0.0338 g	SnO <sub>2</sub> .
0.1114 g	„	„	0.1120 g	AgCl.

Ber.: Sn 29.68                      Cl 26.73

Gef.: Sn 29.60                      Cl 24.86

### 5. Methylotribromodipyridinzinn [Sn(CH<sub>3</sub>)Br<sub>3</sub>Py<sub>2</sub>].

Man gibt zu reinem Monomethylzinnbromid<sup>1</sup> einen Überschuss von trockenem Pyridin und erwärmt das Gemenge einige Zeit auf dem Wasserbad. Dann preßt man das entstandene Additionsprodukt auf Ton ab und trocknet es im Exsikkator bis zur Gewichtskonstanz.

<sup>1</sup> Darstellung siehe PFEIFFER und LEHNARDT, *Ber.* 36 (1903), 1059.



Das Additionsprodukt bildet ein amorphes, weißes Pulver, welches beim Erhitzen gelb wird und dann bei ca. 203° zu einer trüben Flüssigkeit zusammenschmilzt. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur gut und klar in Wasser löslich; kocht man die wässerige Lösung, so tritt keine Trübung auf, auch nicht auf Zusatz von Pyridin. Die Löslichkeit der Verbindung in kaltem Alkohol und kaltem Pyridin ist nur sehr gering; in der Wärme löst sie sich in diesen Reagentien leicht auf, beim Erkalten der Lösungen kristallisiert aber nichts aus. In Äther ist die Verbindung unlöslich.

Analyse:

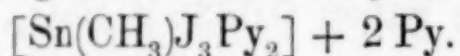
0.1122 g	Substanz	gaben	0.0316 g	SnO <sub>2</sub> .
0.2686 g	„	„	0.2837 g	AgBr.
0.5380 g	„	„	0.5686 g	AgBr.

Ber.: Sn 22.37      Br 45.11

Gef.: Sn 22.20      Br 44.95    44.98

Stellt man Monomethylzinnbromid in eine Pyridinatmosphäre, so nimmt es erheblich an Gewicht zu und zerfällt zu einem weißen Pulver; in ca. 3 Tagen ist das Gewicht konstant. Die Gewichtszunahme beträgt insgesamt 49.25% (0.2132 g Substanz nahmen zu um 0.1050 g). Für die Addition von 2 Mol. Pyridin berechnet sich 42.25%, so daß also im Maximum etwas mehr Pyridin gebunden wird, wohl durch Oberflächenwirkung, als der Formel  $\text{Sn}(\text{CH}_3)\text{Br}_3\text{Py}_2$  entspricht.

**6. Pyridinadditionsprodukt an Methylotrijododipyridinzinn**



Stellt man gelben Monomethylzinnjodid<sup>1</sup> in eine Pyridinatmosphäre neben Kaliumkarbonat, so bläht es sich auf und wird allmählich weiß. Nachdem etwa 6½ Mol. Pyridin addiert sind, bekommt die Substanz ein feuchtes Aussehen; sie nimmt dann noch wochenlang an Gewicht zu.

In einem Chlorcalciumexsikkator verliert das weiße Produkt schnell Pyridin; es färbt sich gelb und wird fast gewichtskonstant, sobald es der Formel  $\text{CH}_3.\text{SnJ}_3 + 4\text{Py}$  entspricht.

0.1817 g Monomethylzinnjodid nahmen in einer Pyridinatmosphäre in einigen Tagen zu um 0.1747 g = 96.2%, entsprechend

<sup>1</sup> Darstellung siehe PFEIFFER und LEHNARDT, *Ber.* **36** (1903), 1058.

einer Addition von ca.  $6\frac{1}{2}$  Mol. Pyridin. Dann begann das Produkt feucht zu werden; nach einer Aufnahme von 8 Mol. Pyridin, war das Gewicht noch nicht konstant.

0.2018 g einer zweiten Probe von Monomethylzinnjodid wurden so lange in eine Pyridinatmosphäre gestellt, bis die Zunahme  $0.1778\text{ g} = 88.10\%$  betrug; dann wurde die weiße Substanz in einen Chlorcalciumexsikkator gebracht. Das Gewicht nahm rapid ab und die Substanz wurde gelb. Am ersten Tage betrug die Abnahme  $0.0548\text{ g}$ , am zweiten Tage noch  $0.0010\text{ g}$ , am dritten  $0.0006\text{ g}$ , von da ab pro Tag etwa  $0.0002\text{ g}$ . Am Ende des dritten Tages waren also noch  $0.1214\text{ g}$  Pyridin addiert. Das entspricht einer Pyridinaufnahme des Methylzinnjodids von  $60.16\%$ . Da nun die Bildung einer Verbindung  $\text{CH}_3\cdot\text{SnJ}_3 + 4\text{Py}$  eine Gewichtsvermehrung von  $61.36\%$  verlangt, so folgt aus diesen Daten, daß Methylzinnjodid ein sehr stabiles gelbes Additionsprodukt mit 4 Mol. Pyridin gibt. Dasselbe verliert nur langsam Pyridin und hat die Fähigkeit weitere Pyridinmoleküle anzulagern.

Die Verbindung  $\text{CH}_3\cdot\text{SnJ}_3 + 4\text{Py}$  bildet ein gelbes Pulver, etwa von der Farbe des Monomethylzinnjodid. Beim Erhitzen tritt Zersetzung ein; die Farbe geht zunächst in rot, dann in schwarzbraun über. In Wasser löst sich die Verbindung leicht und klar auf; in Äther ist sie schwer löslich, in Ligroin fast unlöslich. Die wässrige Lösung gibt mit Schwefelwasserstoff einen weißen Niederschlag von Methylzinnsulfid.

Analyse:

0.1444 g Substanz gaben  $0.1228\text{ g AgJ}$ .

Ber.: J 45.85

Gef.: J 45.97

#### 7. Dimethyldichlorodipyridinzinn $[\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2\text{Py}_2]$ .

Man löst Dimethylzinnschlorid<sup>1</sup> in der Wärme in Pyridin, filtriert und läßt die Lösung erkalten. Es scheidet sich dann das Additionsprodukt in kristallisierter Form aus; es wird auf Ton abgepresst und im Exsikkator getrocknet. Aus absolutem Alkohol läßt es sich ohne Veränderung umkristallisieren.

<sup>1</sup> Darstellung siehe CAHOURS, *Ann.* **114** (1860), 367. — PFEIFFER, *Z. anorg. Chem.* **68** (1910), 111.



Der Körper bildet glänzende, durchsichtige, farblose Kristalle von mehr oder weniger kompakter Form, welche die verschiedenartigsten Umgrenzungen zeigen; ausgesprochene Nadeln sind selten. Er schmilzt unter Gasentwicklung bei 163°. In Wasser ist er völlig klar löslich; beim Kochen der wässerigen Lösung tritt Geruch nach Pyridin auf. Ferner löst er sich gut in heißem Alkohol; in Ligroin ist er schwer löslich.

Analyse:

a) Substanzprobe, in einer Pyridinatmosphäre neben  $K_2CO_3$  aufbewahrt ( $F = 163^\circ$ ).

0.2058 g	Substanz	gaben	0.1580 g	AgCl.
0.1524 g	„	„	0.1154 g	AgCl.
0.1614 g	„	„	0.1236 g	AgCl.
0.1423 g	„	„	0.1996 g	CO <sub>2</sub> und 0.0547 g H <sub>2</sub> O.
0.1521 g	„	„	0.2132 g	CO <sub>2</sub> „ 0.0592 g H <sub>2</sub> O.

Ber.: Cl	18.78		C	38.10		H	4.23
Gef.: Cl	18.98	18.72	18.94	C	38.26	38.22	H 4.30 4.35

b) Substanzprobe, aus absolutem Alkohol kristallisiert ( $F = 163^\circ$ ).

0.1374 g	Substanz	gaben	0.0538 g	SnO <sub>2</sub> .
0.1524 g	„	„	0.1156 g	AgCl.

Ber.: Sn	31.48	Cl	18.78
Gef.: Sn	30.86	Cl	18.75

Das Additionsprodukt kann auch aus dem Doppelsalz  $[Sn(CH_3)_2Cl_4](HPy)_2$ <sup>1</sup> dargestellt werden. Löst man dasselbe in wenig heißem, trockenem Pyridin und läßt die Lösung erkalten, so scheiden sich farblose Kristalle aus, die nach einmaligem Umkristallisieren aus Pyridin den Schmelzpunkt 164° zeigen. Sie werden auf Ton abgepresst und im Exsikkator getrocknet; ihre Zusammensetzung entspricht der Formel  $[Sn(CH_3)_2Cl_2Py_2]$ .

0.1235 g	Substanz	gaben	0.0506 g	SnO <sub>2</sub> .
0.2142 g	„	„	0.1626 g	AgCl.

Ber.: Sn	31.48	Cl	18.78
Gef.: Sn	32.29	Cl	18.77

<sup>1</sup> Darstellung siehe PFEIFFER und FRIEDMANN, *Ann.* 376 (1910), 329.

### 8. Dimethyldibromodipyridinzinn $[\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{Br}_2\text{Py}_2]$ .

Man löst reines Dimethylzinnbromid<sup>1</sup> in der Wärme in Pyridin, filtriert und läßt die Lösung erkalten. Es scheidet sich dann das Additionsprodukt in kristallisierter Form aus; man preßt es auf Ton ab und trocknet es im Vakuumexsikkator oder in einer Pyridin-atmosphäre neben geglühter Pottasche.

Der Körper bildet glänzende, durchsichtige, kompakte Kristalle, welche die verschiedenartigsten Umrissformen zeigen; er schmilzt unter Zersetzung bei 172°. In Wasser und heißem absolutem Alkohol ist er gut löslich, in Ligroin löst er sich nur schwer; aus der alkoholischen Lösung setzen sich beim Erkalten farblose, durchsichtige Kristalle ab.

#### Analyse:

a) Substanzprobe, in einer Pyridinatmosphäre neben  $\text{K}_2\text{CO}_3$  aufbewahrt.

0.1214 g Substanz gaben 0.0981 g AgBr.

0.1196 g „ „ 0.0969 g AgBr.

0.2014 g „ „ 0.2262 g  $\text{CO}_2$  und 0.0622 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0.2240 g „ „ 0.2538 g  $\text{CO}_2$  „ 0.0692 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Ber.: Br 34.26 C 30.88 H 3.43

Gef.: Br 34.39 34.48 C 30.63 30.90 H 3.46 3.46

b) Substanzprobe im Vakuum getrocknet-

0.2277 g Substanz gaben 0.1825 g AgBr.

Ber.: Br 34.26

Gef.: Br 34.11

Die vakuumkonstante Substanz nimmt in einer Pyridinatmosphäre nur wenig an Gewicht zu. 0.4371 g Substanz addierten im Verlaufe mehrerer Wochen insgesamt 0.0014 g = 0.32% Pyridin.

### 9. Dimethyldijododipyridinzinn $[\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{J}_2\text{Py}_2]$ .

Man löst Dimethylzinnjodid<sup>2</sup> in der Wärme in überschüssigem Pyridin und läßt die Lösung erkalten. Es scheiden sich dann farblose, kleine Kristalle aus, die abfiltriert, auf Ton abgepreßt und in

<sup>1</sup> CAHOURS, *Ann.* 114 (1860), 367. — PFEIFFER, *Z. anorg. Chem.* 68 (1910), 111.

<sup>2</sup> Darstellung siehe CAHOURS, *Ann.* 114 (1860), 367. — PFEIFFER, *Z. anorg. Chem.* 68 (1910), 111.



einer Pyridinatmosphäre neben geglühter Pottasche getrocknet werden. Die Substanz schmilzt unter Zersetzung bei  $147^{\circ}$ ; am Licht färbt sie sich gelb; in Alkohol ist sie gut löslich.

Analyse:

0.1284 g	Substanz	gaben	0.1079 g	AgJ.
0.1584 g	„	„	0.1334 g	AgJ.
0.1437 g	„	„	0.1358 g	CO <sub>2</sub> und 0.0396 g H <sub>2</sub> O.
0.2406 g	„	„	0.2250 g	CO <sub>2</sub> „ 0.0607 g H <sub>2</sub> O.

Ber.: J	45.27		C	25.67		H	2.85
Gef.: J	45.42	45.52	C	25.77	25.50	H	3.08 2.82

10. Diäthylodichlorodipyridinzinn  $[\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2\text{Py}_2]$ .

Dieser Körper ist schon von WERNER und PFEIFFER beschrieben worden.<sup>1</sup> Er bildet, aus Pyridin kristallisiert, farblose, durchsichtige, flache Nadeln vom Schmelzpunkt  $135^{\circ}$ . Zur Ergänzung sei folgendes mitgeteilt:

Das in einer Pyridinatmosphäre getrocknete Additionsprodukt ändert sein Aussehen und seine Zusammensetzung nicht, wenn man es tagelang ins Vakuum stellt. Löst man dasselbe in heißem absolutem Alkohol und läßt die Lösung langsam erkalten, so erhält man dicke, durchsichtige Tafeln, welche denselben Schmelzpunkt<sup>2</sup> wie das Ausgangsmaterial besitzen und sich auch chemisch von ihm nicht unterscheiden; aus einer Lösung der Tafeln in heißem Pyridin scheiden sich wieder die charakteristischen flachen Nadeln ab. Auch aus Methylalkohol läßt sich das Additionsprodukt ohne Zersetzung umkristallisieren, es erweist sich also als recht stabil.

Analyse:

a) Substanzprobe, im Vakuum aufbewahrt.

0.1880 g Substanz gaben 0.1330 g AgCl.

Ber.: Cl 17.49

Gef.: Cl 17.49

b) Substanzprobe, aus Äthylalkohol kristallisiert.

0.1680 g Substanz gaben 0.0623 g SnO<sub>2</sub>.

0.1339 g „ „ 0.0956 g AgCl.

0.1182 g „ „ 0.0842 g AgCl.

<sup>1</sup> Z. anorg. Chem. 17 (1898), 82.

<sup>2</sup> Eine Mischprobe der Tafeln und Nadeln gab keine Schmelzpunktsdepression.

Ber.: Sn 29.31      Cl 17.49  
 Gef.: Sn 29.22      Cl 17.65    17.61

c) Substanzprobe aus Methylalkohol kristallisiert.

0.1146 g Substanz gaben 0.0804 g AgCl.

Ber.: Cl 17.49  
 Gef.: Cl 17.35

### 11. Diäthylodibromodipyridinzinn $[\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Br}_2\text{Py}_2]$ .

Über Darstellung und Eigenschaften dieses Körpers siehe WERNER und PFEIFFER, *Z. anorg. Chem.* **17** (1898), 82.

### 12. Diäthylodijododipyridinzinn $[\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{J}_2\text{Py}_2]$ .

Über Darstellung und Eigenschaften dieses Körpers siehe WERNER und PFEIFFER, *Z. anorg. Chem.* **17** (1898), 82. Nachzuholen ist folgendes: Stellt man das in einer Pyridinatmosphäre getrocknete Additionsprodukt  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SnJ}_2\text{Py}_2$  über Chlorcalcium, so tritt nur eine geringe Gewichtsabnahme ein (0.8 g Substanz verloren pro Tag ca. 0.0003—0.0004 g an Gewicht. Die Jodbestimmung einer mehrere Tage lang über Chlorcalcium aufbewahrten Substanzprobe gab folgendes Resultat:

0.1382 g Substanz gaben 0.1102 g AgJ.

$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SnJ}_2\text{Py}_2$  Ber.: J 43.13  
 Gef.: J 43.10

### 13. Dipropylodichlorodipyridinzinn $[\text{Sn}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{Cl}_2\text{Py}_2]$ .

Man übergießt in einem mit Steigrohr versehenen Kölbchen Dipropylzinnchlorid<sup>1</sup> mit reinem, wasserfreiem Pyridin und erwärmt das Gemenge solange auf dem Wasserbad, bis Lösung eingetreten ist. Dann filtriert man und läßt das Filtrat erkalten. Nach kurzer Zeit scheiden sich schöne, glänzende, farblose, nadelförmige Kristalle ab, die sich an der Luft allmählich zersetzen, im Exsikkator aber unverändert aufbewahrt werden können. Sie sind in der Wärme gut löslich in Pyridin, Benzol, Alkohol, Chloroform und Aceton; ihr Schmelzpunkt liegt bei 114°.

Analysiert wurde das in einer Pyridinatmosphäre neben Chlorcalcium getrocknete Additionsprodukt; dasselbe verliert im Vakuum kein Pyridin.

<sup>1</sup> PFEIFFER und PRADÉ, *Z. anorg. Chem.* **68** (1910), 113.



Analyse:

0.1455 g	Substanz	gaben	0.0960 g	AgCl.
0.1372 g	„	„	0.0896 g	AgCl.
0.1557 g	„	„	0.0543 g	SnO <sub>2</sub> .
0.1354 g	„	„	0.0468 g	SnO <sub>2</sub> .

Ber.: Sn 27.42                      Cl 16.36

Gef.: Sn 27.48    27.25    Cl 16.31    16.15

14. Dipropylodibromodipyridinzinn  $[\text{Sn}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{Br}_2\text{Py}_2]$ .

Die Darstellungsweise dieses Körpers entspricht ganz der des vorhergehenden. Er bildet farblose, glänzende, nadelförmige Kristalle, die sich an der Luft allmählich zersetzen, aber im Exsikkator unverändert aufbewahrt werden können. In der Wärme ist er gut löslich in Pyridin, Benzol, Alkohol, Chloroform und Aceton. Sein Schmelzpunkt liegt bei 128°.

Analysiert wurde eine Substanzprobe, die in einer Pyridin-atmosphäre neben Chlorcalcium aufbewahrt worden war; sie nahm im Vakuum nicht an Gewicht ab.

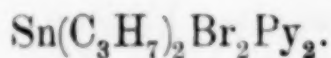
Analyse:

0.1785 g	Substanz	gaben	0.0518 g	SnO <sub>2</sub> .
0.2045 g	„	„	0.0598 g	SnO <sub>2</sub> .
0.1959 g	„	„	0.1391 g	AgBr.
0.1927 g	„	„	0.1377 g	AgBr.

Ber.: Sn 22.75                      Br 30.59

Gef.: Sn 22.87    23.05    Br 30.22    30.41

Die Pyridinverbindung  $[\text{Sn}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{Br}_2\text{Py}_2]$  steht in direkter experimenteller Beziehung zu dem Doppelsalz  $[\text{Sn}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{Br}_4](\text{HPy})_2$ .<sup>1</sup> Aus einer Lösung des letzteren in wenig heißem Pyridin scheiden sich beim Erkalten farblose Kristalle aus, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus Pyridin den Schmelzpunkt 124—132° zeigen; die Analysendaten stimmen annähernd auf die Formel



Analyse:

0.1366 g	Substanz	gaben	0.0404 g	SnO <sub>2</sub> .
0.1108 g	„	„	0.0773 g	AgBr.

Ber.: Sn 22.75    Br 30.59

Gef.: Sn 23.31    Br 29.69

<sup>1</sup> PFEIFFER und FRIEDMANN, *Ann.* 376 (1910), 336.

**15. Dibutylodichlorodipyridinzinn**  $[\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}_2\text{Py}_2]$ .

Man löst Dibutylzinnchlorid<sup>1</sup> in der Wärme in einem möglichst kleinen Überschufs von trockenem Pyridin und läßt die Lösung in einem Chlorcalcium-Exsikkator erkalten; es scheiden sich dann in reichlicher Menge durchsichtige, farblose Prismen aus, die auf Ton abgepresst und über Chlorcalcium getrocknet werden. Das Additionsprodukt ist gut löslich in Äther und Aceton; auch löst es sich in Alkohol. Sein Schmelzpunkt liegt bei 65—66°.

Analyse:

0.1344 g Substanz gaben 0.0436 g  $\text{SnO}_2$ .

0.2032 g „ „ 0.1285 g  $\text{AgCl}$ .

Ber.: Sn 25.76 Cl 15.37

Gef.: Sn 25.54 Cl 15.64

Aus einer Lösung von Dibutylzinnchlorid in viel Pyridin kristallisieren im Chlorcalcium-Exsikkator allmählich farblose Blättchen aus, in denen kein Pyridinadditionsprodukt, sondern ein durch Hydrolyse entstandenes basisches Chlorid vorliegt.

Analyse:

0.0940 g Substanz gaben 0.0488 g  $\text{SnO}_2$ .

0.1419 g „ „ 0.0792 g  $\text{AgCl}$ .

Gef.: Sn 40.91 Cl 13.80

Sn : Cl = 1 : 1.13

Für eine Verbindung  $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$  würden sich berechnen:  
Sn 41.68; Cl 12.43.

**16. Dibutylodibromodipyridinzinn**  $[\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Br}_2\text{Py}_2]$ .

Man löst Dibutylzinnbromid<sup>1</sup> in der Wärme in einem möglichst kleinen Überschufs von trockenem Pyridin und läßt die Lösung im Chlorcalcium-Exsikkator erkalten. Es scheiden sich bald in guter Ausbeute prismatische oder mehr kompakte, durchsichtige Kristalle ab, die auf Ton abgepresst und über Chlorcalcium getrocknet werden. Der Körper schmilzt bei 77—78°; er ist bei gewöhnlicher

<sup>1</sup> Darstellung siehe PFEIFFER und LUFTENSTEINER, *Z. anorg. Chem.* 68 (1910), 115.



Temperatur gut löslich in Äther und Alkohol; in Ligroin ist er schwerer löslich.

Analyse:

0.2189 g Substanz gaben 0.0578 g  $\text{SnO}_2$ .

0.2331 g „ „ 0.1632 g AgBr.

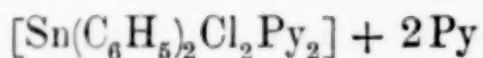
Ber.: Sn 21.60 Br 29.04

Gef.: Sn 20.81 Br 29.79

17. Diphenylodichlorodipyridinzinn

$[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}_2\text{Py}_2]$  und  $[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}_2\text{Py}_2] + 2\text{Py}$ .

Erwärmt man Diphenylzinnchlorid<sup>1</sup> mit überschüssigem, trockenem Pyridin, so entsteht eine völlig klare, farblose Lösung, aus der sich beim Erkalten das Tetrapyridinprodukt



abscheidet. Es wird auf Ton abgepresst und in einer Pyridin-atmosphäre getrocknet. Die Ausbeute beträgt 6 g aus 3.2 g Chlorid.

Der Körper bildet farblose, durchsichtige, glänzende Tafelchen, die sich beim Erwärmen zersetzen und dann bei ca. 155—156° schmelzen. Er ist gut löslich in heißem Pyridin, Benzol, Chloroform, Aceton und Alkohol; in mittelsiedendem Ligroin löst er sich schwerer.

Analyse:

0.2564 g Substanz gaben 0.0573 g  $\text{SnO}_2$ .

0.3054 g „ „ 0.0691 g  $\text{SnO}_2$ .

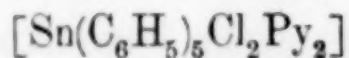
0.2053 g „ „ 0.0912 g AgCl.

0.6139 g „ „ 0.2691 g AgCl.

Ber.: Sn 18.03 Cl 10.76

Gef.: Sn 17.61 17.83 Cl 10.98 10.84

An der Luft wie auch im Vakuumexsikkator verwittert die Tetrapyridinverbindung sehr schnell; hierbei werden etwa 2 Mol. Pyridin abgegeben und es bleibt die Dipyridinverbindung



als amorphes, weißes Pulver zurück. Ein quantitativ durchgeführter Versuch gab folgendes Resultat: 0.9554 g Substanz verloren bis

<sup>1</sup> Dargestellt nach ARONHEIM, *Ann.* 194 (1878), 145, aus Zinntetrachlorid und Diphenylquecksilber.

zur Gewichtskonstanz 0.1905 g Pyridin = 19.94<sup>0</sup>/<sub>0</sub>. Für eine Abgabe von 2 Mol. Pyridin berechnet sich 23.94<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.<sup>1</sup>

In völlig reinem Zustande erhält man die Dipyridinverbindung beim Umkristallisieren der Tetrapyridinverbindung aus heißem, absolutem Alkohol. Sie bildet dann farblose, durchsichtige, glänzende Nadeln, die bei 151<sup>0</sup> schmelzen und luftbeständig sind.

Analyse:

0.1078 g Substanz gaben 0.0322 g SnO<sub>2</sub>.

0.1250 g „ „ 0.0716 g AgCl.

Ber.: Sn 23.71 Cl 14.14

Gef.: Sn 23.54 Cl 14.20

### 18. Diphenylodibromodipyridinzinn

$[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Br}_2\text{Py}_2]$  und  $[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Br}_2\text{Py}_2] + 2\text{Py}$ .

Man verreibt Diphenylzinnbromid<sup>2</sup> mit absolutem Pyridin und kristallisiert die entstandene weiße Masse aus heißem Pyridin um. Es scheidet sich dann die Tetrapyridinverbindung in gut kristallisierter Form aus; sie wird auf Ton abgepresst und in einer Pyridin-atmosphäre getrocknet. Die Ausbeute an dem Additionsprodukt ist gut.

Der Körper besteht aus farblosen, durchsichtigen, glänzenden Täfelchen, die bei 160<sup>0</sup> unter Gasentwicklung schmelzen. Er ist, namentlich in der Wärme, gut löslich in Pyridin, Alkohol, Aceton, Benzol und Chloroform, schwerer löslich in mittelsiedendem Ligroin.

An der Luft verwittert er.

Analyse:

0.1905 g Substanz gaben 0.0385 g SnO<sub>2</sub>.

0.1809 g „ „ 0.0364 g SnO<sub>2</sub>.

0.2127 g „ „ 0.1051 g AgBr.

0.3102 g „ „ 0.1515 g AgBr.

Ber.: Sn 15.89 Br 21.36

Gef.: Sn 15.93 15.86 Br 21.03 20.78

Im Vakuumexsikkator zerfällt die Tetrapyridinverbindung zu einem weißen Pulver; hierbei werden 2 Mol. Pyridin abgegeben,

<sup>1</sup> In einer Pyridinatmosphäre nimmt die Dipyridinverbindung nur ca. 1 % Pyridin auf.

<sup>2</sup> Dargestellt durch Einwirkung von Brom auf in Schwefelkohlenstoff gelöstes Tetraphenylzinn. Siehe POLIS, *Ber.* **22** (1889), 2918. — PFEIFFER und SCHNURMANN, *Ber.* **37** (1904), 319.



indem der Körper  $[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Br}_2\text{Py}_2]$  entsteht. Derselbe addiert in einer Pyridinatmosphäre in ca. 3 Wochen 2 Mol. Pyridin und geht so wieder in die Tetrapyridinverbindung über.

0.5343 g der Tetrapyridinverbindung nahmen im Vakuum ab um  $0.1113 \text{ g} = 20.83\%$ ; für einen Verlust von 2 Mol. Pyridin berechnet sich  $21.09\%$ . 0.4230 g der Dipyridinverbindung nahmen neben Pyridin zu um  $0.1119 \text{ g} = 26.45\%$ ; berechnet für eine Aufnahme von 2 Mol. Pyridin  $26.73\%$ .

In schön kristallisierter Form erhält man die Dipyridinverbindung, wenn man die Tetrapyridinverbindung aus heißem, absolutem Alkohol umkristallisiert. Sie bildet dann farblose, durchsichtige, glänzende Nadeln, die luftbeständig sind und bei  $155^\circ$  unter Gasentwicklung schmelzen. In den Löslichkeitsverhältnissen entspricht sie der pyridinreicheren Verbindung. Über Phosphorpentoxyd tritt kein Gewichtsverlust ein.

Analyse:

0.1285 g Substanz gaben 0.0823 g AgBr.

0.1759 g „ „ 0.0445 g  $\text{SnO}_2$ .

Ber.: Sn 20.13 Br 27.07

Gef.: Sn 19.94 Br 27.26

Das Dibromodiphenylodipyridinzinn  $[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Br}_2\text{Py}_2]$  steht in naher experimenteller Beziehung zu dem Doppelsalz  $[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Br}_4](\text{HPy})_2$ . Kristallisiert man das Doppelsalz zunächst aus Pyridin, dann aus absolutem Alkohol um, so erhält man farblose, durchsichtige Kristalle vom Schmelzpunkt ca.  $161^\circ$ , denen nach der Analyse die Formel  $[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Br}_2\text{Py}_2]$  zukommt.

Analyse:

0.1019 g Substanz gaben 0.0639 g AgBr.

0.1050 g „ „ 0.0260 g  $\text{SnO}_2$ .

Ber.: Sn 20.13 Br 27.07

Gef.: Sn 19.52 Br 26.69

19. Ditolyldibromodipyridinzinn  $[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3)_2\text{Br}_2\text{Py}_2]$ .

Man löst Tetra-p-tolylzinn<sup>1</sup> in Schwefelkohlenstoff und gibt zwei Moleküle Brom hinzu. Destilliert man nun zunächst den Schwefelkohlenstoff und dann im Vakuum das gebildete p-Bromtoluol über, so hinterbleibt ein dunkelfarbiges Öl, welches als Hauptbestandteil Ditolyl-p-zinnbromid enthält. Aus der Lösung dieses Öles

<sup>1</sup> Darstellung siehe PFEIFFER u. SCHNURMANN, *Z. anorg. Chem.* 68 (1910), 122.

in heißem Pyridin scheidet sich beim Erkalten ein kristallinischer Körper ab, den man mehrmals aus Pyridin und zuletzt aus hochsiedendem Ligroin umkristallisiert. Man erhält so farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 172—176°, deren Zusammensetzung der Formel  $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3)_2\text{Br}_2\text{Py}_2$  entspricht.

Analyse:

0.1444 g Substanz gaben 0.0371 g  $\text{SnO}_2$ .  
 0.0955 g „ „ verbrauchten 3.2 ccm  $\frac{1}{10}$ -norm.  $\text{AgNO}_3$ .  
 0.1130 g „ „ 3.8 ccm  $\frac{1}{10}$ -norm.  $\text{AnNO}_3$ .

Ber.: Sn 19.22 Br 25.85

Gef.: Sn 20.25 Br 26.81; 26.90

Sn: Br = 1:1.97

## 20. Triphenylochlorodipyridinzinn $[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{ClPy}_2]$ .

Man löst Triphenylzinnchlorid vom Schmelzpunkt 112—113°<sup>1</sup> in einem geringen Überschufs von heißem absolutem Pyridin und läßt die Lösung im  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Exsikkator erkalten. Es scheiden sich dann schöne, durchsichtige, farblose, kompakte Kristalle ab, denen nach der Analyse die Formel  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnCl}$ , 2 Py zukommt.

Der Körper ist leicht löslich in Benzol, Pyridin, Alkohol und Äther, gut löslich in heißem, mittelsiedendem Ligroin. Er schmilzt bei 81—84° zu einer klaren Flüssigkeit, sintert aber schon mehrere Grade vorher zusammen. An der Luft und über Phosphorpentoxyd verwittern die Kristalle in kurzer Zeit; hierbei verlieren sie ihren gesamten Pyridingehalt. Der Körper muß also zur Analyse in einer Pyridinatmosphäre getrocknet werden.

Analyse:

0.1216 g Substanz gaben 0.0325 g  $\text{SnO}_2$ .  
 0.1093 g „ „ 0.0306 g  $\text{AgCl}$ .  
 0.1075 g „ „ 5.0 ccm N (17°, 727 mm).  
 0.2513 g „ verloren neben  $\text{P}_2\text{O}_5$  0.0755 g Pyridin (der Rückstand war Triphenylzinnchlorid).

Ber.: Sn 21.89 Cl 6.52 N 5.17 Pyridin 29.07

Gef.: Sn 21.06 Cl 6.92 N 5.23 „ 30.05

Es sei hier noch eine Analyse des Triphenylzinnchloriddoppelsalzes  $[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl}_3](\text{HPy})_2$  mitgeteilt, da in der vorigen Abhandlung

<sup>1</sup> Darstellung siehe ARONHEIM, *Ann.* 194 (1878), 171; vgl. auch PFEIFFER und FRIEDMANN, *Ann.* 376 (1910), 340.



über Molekülverbindungen der Zinnreihe nur eine einzige Analyse dieses Körpers angeführt worden ist. Die Analyse bezieht sich auf eine neu dargestellte Substanzprobe.

0.1091 g Substanz gaben 0.0260 g  $\text{SnO}_2$ .

0.1040 g „ „ 0.0717 g  $\text{AgCl}$ .

Ber.: Sn 19.30 Cl 17.27

Gef.: Sn 18.78 Cl 17.05

## 21. Triphenylobromodipyridinzinn $[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{BrPy}_2]$ .

Aus einer Lösung von Triphenylzinnbromid (F. 121—123°)<sup>1</sup> in einem geringen Überschuss von heissem, absolutem Pyridin kristallisieren beim Erkalten farblose, durchsichtige Tafeln oder mehr kompakte Kristalle aus, die in einer Pyridinatmosphäre getrocknet werden. Nach den Ergebnissen der Analyse kommt ihnen die Formel  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnBr}, 2\text{Py}$  zu.

Der Körper ist leicht löslich in Pyridin, Benzol und Äther, gut löslich in Alkohol und heissem, mittelsiedendem Ligroin. Er schmilzt bei 78—84° zu einer klaren Flüssigkeit. An der Luft, wie auch im  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Exsikkator verwittert er schnell; er verliert hierbei seinen gesamten Pyridingehalt.

### Analyse:

Probe I. 0.1003 g Substanz gaben 0.0265 g  $\text{SnO}_2$ .

0.1161 g „ „ 0.0367 g  $\text{AgBr}$ .

Probe II. 0.1463 g „ „ 0.0361 g  $\text{SnO}_2$ .

0.1077 g „ „ 0.0349 g  $\text{AgBr}$ .

Probe III. 0.1076 g „ „ 4.3 ccm N (20°, 723 mm)

Probe IV. 0.2054 g „ verloren neben  $\text{P}_2\text{O}_5$  0.0574 g Pyridin.

### Berechnet:

### Gefunden:

		I	II	III	IV
Sn	20.24	20.82	19.45	—	—
Br	13.60	13.35	13.79	—	—
N	4.78	—	—	4.43	—
Pyridin	26.87	—	—	—	27.95

<sup>1</sup> Die Darstellung dieser Verbindung entspricht ganz der des Chlorids der Reihe, A. WERNER, Privatmitteilung.

Zürich, Chemisches Universitätslaboratorium, im März 1911.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. April 1911.

## Einige Beobachtungen zur Rolle des Eisens als Katalysator bei der Ammoniaksynthese unter Druck.

Von

KARL JELLINEK.

Mit 3 Figuren im Text.

Im folgenden seien einige mehr qualitative Beobachtungen über die katalytische Wirksamkeit des Eisens mitgeteilt, die ich bei Durchführung einer größeren Zahl von Versuchen zur Ammoniaksynthese unter Druck gelegentlich machte.

Der von mir verwendete elektrische Druckofen war im Prinzip dem von NERNST<sup>1</sup> und JOST<sup>2</sup> verwendeten nachgebildet. Er bestand aus einem 50 cm langen Stahlzylinder (s. Fig. 1), dessen äußerer Durchmesser 8 cm war, während der innere Durchmesser 7 cm betrug. Die Wandstärke des Stahlzylinders war also 0.5 cm. Der Zylinder konnte ohne weiteres bis zu Drucken von 200 Atm. belastet werden. Im Innern des Stahlzylinders war axial die Heizvorrichtung angebracht. Sie wurde von einem Tonrohr gebildet, das 30 cm lang war und einen inneren Durchmesser von 3 cm besaß. Auf das Heizrohr war in üblicher Weise ein 1 mm starker Nickeldraht gewickelt, der zur Befestigung und Isolation mit Wasserglas und Asbestpapier umgeben war. Den ringförmigen Hohlraum zwischen Heizrohr und Stahlzylinder erfüllte festgestopfte Magnesia, die als vorzüglicher Wärmeisolator diente. Die Magnesia wurde an beiden Enden des Heizrohres durch Asbestscheiben zusammengehalten. Die Zuleitungen zum Heizdraht wurden mittels zweier Ansatzröhren in das Innere des Stahlzylinders geführt. Um die starken Metallstäbe, die die elektrische Zuleitung bildeten, gegen die Wandung des Stahlzylinders zu isolieren, wurden die Metallstäbe in einen durchbohrten Hartgummizylinder gesteckt, wie dies aus Fig. 1 ersichtlich ist. Der druckdichte Verschluss nach außen, der sich bis zu 100 Atm. gut bewährte, wurde durch Stopfbüchsen gebildet, wobei als Dichtungsmittel Asbestfasern dienten.

<sup>1</sup> Z. f. Elektrochem. 13 (1907), 521.

<sup>2</sup> Inaug.-Diss., Berlin 1908; Z. anorg. Chem. 57 (1908), 414.



Geheizt wurde mit 220 Volt, wobei in den Stromkreis entsprechende Vorschaltwiderstände und ein Amperemeter geschaltet waren. Mit Strömen von etwa 10 Amp. konnten bei Gasfüllungen von 50—60 Atm. Druck Temperaturen von etwa  $800^{\circ}$  im Innern des Heizrohres erzielt werden. Diese Angaben mögen zur Illustration der Heizverhältnisse genügen.

Bei den Versuchen, die im folgenden als Versuche mit offenem Heizrohr bezeichnet sind, wurde das katalytisch wirkende Eisen

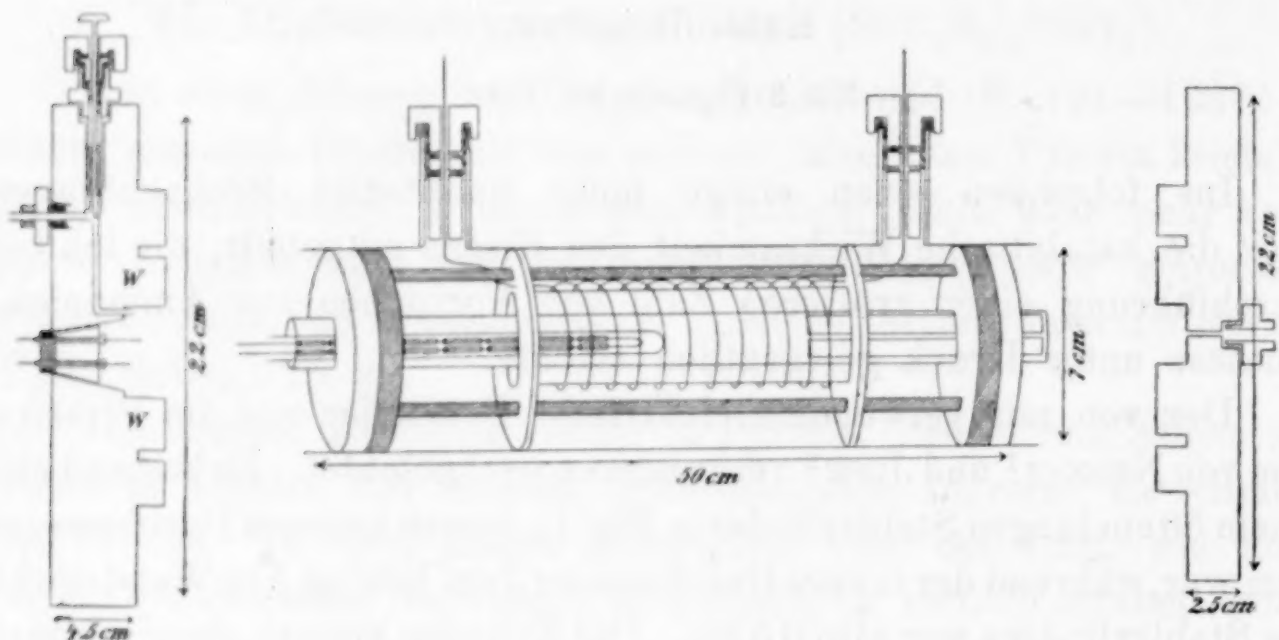


Fig. 1.

direkt in das Heizrohr gelegt. Bei den Versuchen, die im folgenden als Versuche mit abgeschlossenem Porzellanrohr bezeichnet sind, diente zur Aufnahme des Katalysators und gleichzeitig als ausschließlicher Reaktionsraum ein 50 cm langes glasiertes Porzellanrohr der Königlichen Porzellanmanufaktur Berlin (äußerer Durchmesser 2.1 cm, innerer Durchmesser 1.6 cm, Wandstärke 2.5 mm), das axial durch das Heizrohr hindurchging. Solche Porzellanröhren halten überraschenderweise bei Temperaturen von  $800\text{--}1000^{\circ}\text{C}$  und bei einer einseitigen Druckbelastung von 100 Atm. (100 Atm. innen, 1 Atm. außen) mit völliger Sicherheit durch viele Stunden aus.

Neu war bei der beschriebenen Versuchsanordnung der völlige Abschluß des Reaktionsraumes in dem glasierten Porzellanrohr gegen den übrigen Raum des Stahlzylinders. Dieser Abschluß wurde nach vielen mühevollen, fehlgeschlagenen Versuchen schließlich in ganz einfacher Weise folgendermaßen erzielt:

Ein Gestelle, bestehend aus zwei, den Querschnitt des Stahlzylinders bis auf eine axiale Durchlochung erfüllenden Messingscheiben, die durch vier einschraubbare Stäbe aus Schmiedeeisen

gegeneinander versteift werden konnten, wurde so in das Innere des Stahlzylinders gebracht, wie dies aus Fig. 1 ersichtlich ist. Festgehalten wurde das Gestelle in seiner Mitte durch die festgepackte Magnesia. Auf die Messingscheiben des Gestelles wurden nun beiderseits Gummischeiben mit Riementucheinlage von der Firma Metzeler & Co., München, gelegt. Die Gummischeiben

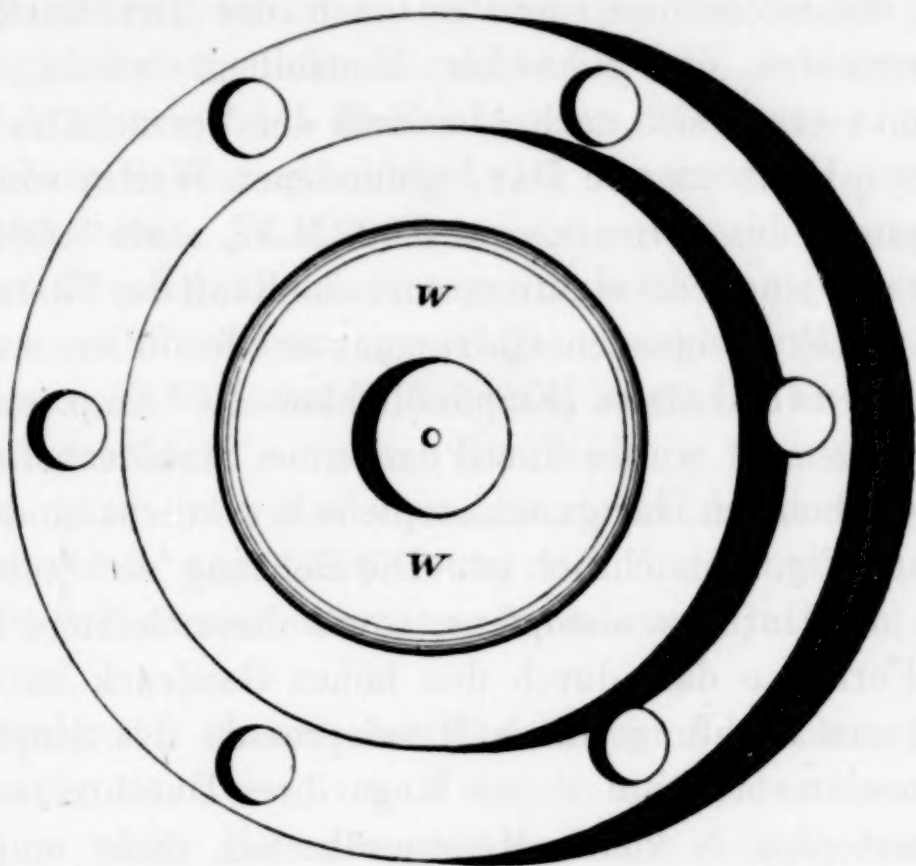


Fig. 2.

(Dicke 1 cm) hatten einen Durchmesser von 7 cm, so daß sie den ganzen Querschnitt des Stahlzylinders erfüllten und ein Lumen von ca. 2 cm, so daß das durch sie hindurchgehende Porzellanrohr ziemlich dicht anschoß. Durch zwei beiderseits auf den Stahlzylinder gesetzte Stahldeckel, von denen einer in Aufsicht in Fig. 2 gezeichnet ist (Querschnitt in Fig. 1), konnte die Abdichtung nun folgendermaßen erzielt werden. Die Deckel hatten an ihrer Innenseite innerhalb der die Wandung des Stahlzylinders aufnehmenden Vertiefung ringförmige Wülste (*W* in Fig. 1 und 2). Ferner hatten beide Deckel an ihrer Peripherie je sechs Löcher, durch welche sechs Stahlstangen von 2.5 cm Durchmesser hindurchgeschoben werden konnten. Die Stahlstangen waren an ihren beiden Enden mit Gewinden versehen, so daß die beiden Deckel durch Aufschrauben von Muttern auf die Gewinde und Anziehen derselben gegeneinander geprefst werden konnten. Dadurch wurden gleichzeitig auch die Gummischeiben infolge der eindringenden Wülste



gegen die Wandung des Porzellanrohres geprefst und so durch die zwischen Wulst und Porzellanwand ausgespannte Gummikappe ein luftdichter Abschluß der im Porzellanrohr befindlichen Gase gegen den übrigen Innenraum des Stahlzylinders erzielt. Zur Temperaturmessung diente ein Platin-Platinrhodiumthermoelement der Firma Heraeus-Hanau, welches vor und nach dem Gebrauche durch Bestimmung des Goldschmelzpunktes nach der Drahtmethode, sowie des Siedepunktes des Schwefels kontrolliert wurde. Der Goldschmelzpunkt ergab sich nach Abschluß der Versuche zu 10.23 M.V., statt des von HOLBORN und DAY<sup>1</sup> gefundenen Wertes von 10.20 M.V., der Siedepunkt des Schwefels zu 3.602 M.V., statt 3.604.

Gemessen wurde die elektromotorische Kraft des Thermoelementes mit einem direkt zeigenden Galvanometer des d'Arsonvaltypus der Firma Siemens & Halske (Empfindlichkeit  $10^{-7}$  Amp. pro Skalenteil). Das Thermoelement wurde durch den einen Stahldeckel mittels eines doppelt durchbohrten Hartgummistopfens druckdicht hindurchgeführt, wie dies aus Fig. 1 ersichtlich ist. Die Bohrung des Stahldeckels zur Aufnahme des Hartgummistopfens, sowie dieser letztere hatten beide konische Form, so daß durch den hohen Gasdruck im Innern eine immer bessere Dichtung durch Hineinpressen des Stopfens eintrat. Die Thermoelementdrähte waren längs ihres Durchtrittes durch den Hartgummistopfen in kleine Messingröhrchen dicht eingelötet; die Messingröhrchen waren an ihrem, dem Ofeninneren zugewendeten Ende konisch verbreitert, an ihrem äußeren Ende dagegen trugen sie kleine Gewinde, auf welche kleine Sechskantmuttern aufgeschraubt werden konnten. Durch Anziehen der Muttern dringen die Konusse in den Hartgummistopfen ein und bewirken Abdichtung. Die Drähte des Thermoelementes waren gegeneinander durch Porzellankapillaren isoliert: das ganze Thermoelement stak zum Schutz gegen die reagierenden Gase und zur Versteifung in einer Porzellankappe, die in einer Vertiefung des Stahldeckels durch eingestopfte Asbestfasern festgehalten wurde.

Die Entspannung der Gase wurde mittels eines Schraubenspindelventils besorgt, dessen Einrichtung aus der Figur ohne weiteres erkenntlich ist. Sämtliche sonst an der Apparatur vorkommenden Abdichtungen wurden entweder durch Bleischeiben oder durch Klingeritscheiben, die mit Leinöl und Graphit eingerieben wurden, erzielt. Der ganze Ofen befand sich in einem großen Wasserbade zur Abführung der Heizwärme.

<sup>1</sup> *Ann. d. Phys.* 2 (1900), 505.

Bei allen Versuchen wurde ein stöchiometrisches Gemenge von Stickstoff und Wasserstoff ( $\text{N}_2 : 3 \text{H}_2$ ) verwendet. Das Gemenge wurde derart hergestellt, daß in eine evakuierte Bombe sowohl Stickstoff als Wasserstoff bis zu einem bestimmten, an einem Manometer ablesbaren Drucke übergeführt wurden. Die Gase waren die üblichen käuflichen Bombengase (Sauerstoffabrik-Berlin, Markt- und Kühltallengesellschaft-Berlin). Die Gase wurden weder getrocknet noch gereinigt. Zwischen der Vorratsbombe und dem Ofen war ein von 0—200 Atm. zeigendes Manometer von Schaeffer & Budenberg-Magdeburg-Buckau geschaltet, das Drucke von  $\frac{1}{2}$  Atm. direkt abzulesen gestattete. An das Entspannungsventil konnten mittels Stahlrohr und Gummischlauch Absorptionsgefäße, die mit  $\frac{1}{100}$ -norm. Schwefelsäure gefüllt waren, geschaltet werden. Nach Passieren der Absorptionsgefäße konnten die Gase endlich über Wasser aufgefangen und gemessen werden. Die Messung des Ammoniaks in den Abgasen wurde mit Methylorange als Indikator vorgenommen, und zwar so, daß nach Entfärbung des Indikators zu der Absorptionsflüssigkeit immer eine neue abgemessene Quantität von Säure zugefügt wurde.

Als Katalysator diente bei sämtlichen Versuchen Schmiedeeisen, und zwar in Form von Feile, Spänen oder von massiven Stangen. Eine ganze Eisenstange hatte eine Länge von 43,5 cm und einen Durchmesser von 1 cm (Gewicht: ca. 260 g, Volum: 34 cc). Die Eisenspäne und die Eisenfeile waren aus demselben Material wie die Eisenstangen durch Abdrehen an der Drehbank hergestellt. Die Analyse des Schmiedeeisens, die Herr Dipl.-Ing. E. GERSTEN in liebenswürdiger Weise durchführte, wofür ihm an dieser Stelle herzlichst gedankt sei, ergab als Durchschnitt 98.28% Eisen und 1.69% Kohlenstoff. Zur Eisenbestimmung wurden 0.046 g Eisen unter Luftabschluß in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gelöst und mit  $\frac{1}{10}$ -norm. Kaliumpermanganatlösung titriert. Verbrauchte ccm:  $8.08 = 0.0452$  g Eisen. Die Kohlenstoffbestimmung wurde durch Verbrennung mit Kaliumbichromat-Schwefelsäure nach der Methode von CORLEIS<sup>1</sup> vorgenommen. Angewendete Substanzmenge 0.6559 g, gefundene Kohlenensäure 0.0406 g. Uran konnte auch in größeren Substanzmengen nicht nachgewiesen werden.

Im folgenden seien nun zunächst Versuche geschildert, bei

<sup>1</sup> TREADWELL, Analyt. Chemie II, 2. Aufl., S. 275, Leipzig und Wien, F. Deuticke, 1903.



denen kein Porzellanrohr verwendet wurde, sondern direkt in dem Heizrohr die katalytisch wirkenden Eisenstangen lagen.

Versuch 1: Katalysator vier Eisenstangen, das stöchiometrische Gemenge wurde durch  $3\frac{1}{2}$  Stunden auf  $870^{\circ}\text{C}$  und 57 Atm. Druck bei abgeschlossenem Ofen gehalten. Das die Temperatur anzeigende Thermoelement reichte genau in die Mitte des Heizrohres und zeigte die Maximaltemperatur an. Eine Temperaturkonstanz längs des Heizrohres war natürlich nicht vorhanden. Nach der Erhitzung wurde das Gas in einer in der folgenden Tabelle 1 illustrierten Weise bei konstant gehaltener Temperatur von  $870^{\circ}\text{C}$  (ebenso bei den anderen Versuchen) aus dem Ofen gelassen, wobei die einzelnen Gaspartien getrennt zur Untersuchung gelangten.

Tabelle 1.

Druckabnahme in Atm.	Gasvolumen in Litern	NH <sub>3</sub> in ccm	$x$ Vol.-% NH <sub>3</sub> $\times 100$	$p \cdot x$
57.2—54	2.72	3.36	12.4	687
54 —44.7	7.9	11.20	14.2	700
44.7—38	5.7	11.20	19.7	814
38 —27.3	9.1	22.4	24.6	805
27.3—19.3	6.8	22.4	32.9	768
19.3—12.6	5.7	22.4	39.3	629
12.6— 8	3.9	22.4	57.3	590
8 — 5	2.6	22.4	87.8	570
5 — 3	1.7	22.4	132	593
3 — 0	2.55	67.2	264	395
—	2.7 ausesp.	22.4	82.9	—
Summe: 48.67 <sup>1</sup>		249.6		

<sup>1</sup> ohne das zum Aussp. verwendete Gas.

In der ersten Kolumne sind die direkt abgelesenen Druckabnahmen in Atmosphären verzeichnet, wenn die in der zweiten Kolumne angegebenen Gasmengen in Litern (Zimmertemperatur, 1 Atm.) den Ofen verließen. Die dritte Kolumne gibt die in den entsprechenden Gasvolumina enthaltenen Kubikzentimeter Ammoniak unter Normalbedingungen, die vierte Kolumne die Volumprocente Ammoniak im Gase, multipliziert mit 100, während die Bedeutung der letzten Kolumne erst später erläutert werden soll. Man sieht, daß der Prozentgehalt des Gases durchaus nicht konstant bleibt, sondern je weiter man entspannt, eine um so größere Ammoniakkonzentration tritt auf. Die Ammoniakkonzentration steigt gegenüber der

anfänglich vorhandenen bis gegen den Schluss der Entspannung um mehr als den 20fachen Wert, was auch durch die Kurve (Fig. 3) veranschaulicht wird. Wenn alles Gas bis zu 1 Atm. Druck aus dem Ofen gelassen ist, kann durch Überleiten von frischem Gasgemenge bei 1 Atm. Druck nachgespült werden, wobei nur während der Erhitzungsdauer unter Druck gebildetes Ammoniak erhalten wird, da ja bekanntlich bei einem Druck von 1 Atm. keine nennenswerten

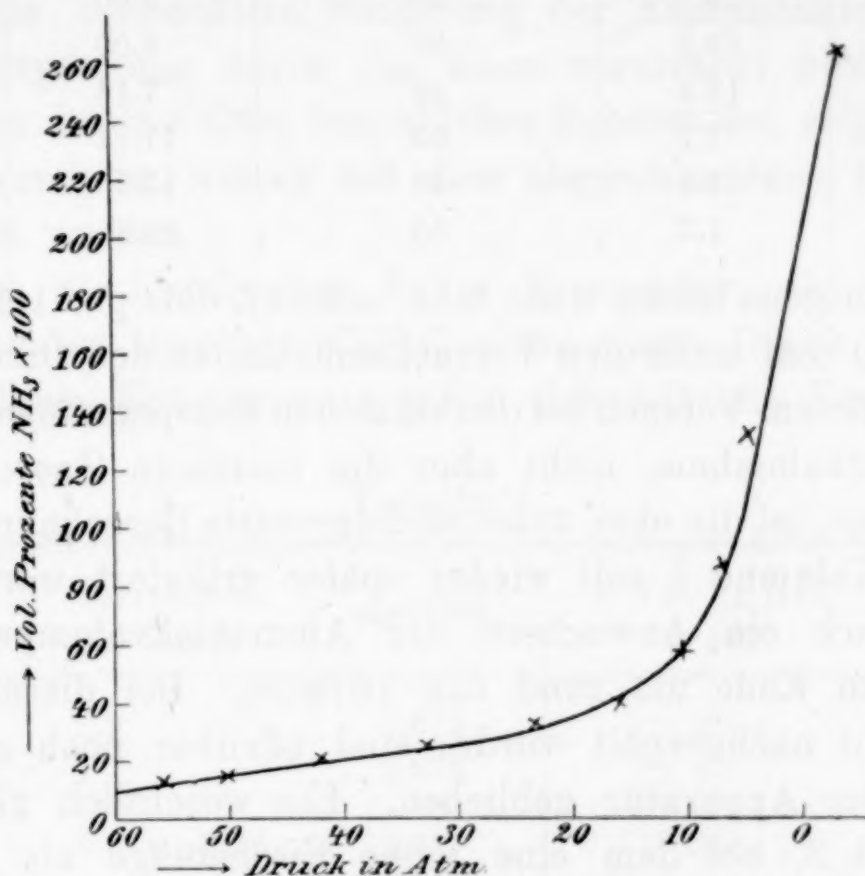


Fig. 3.

Mengen Ammoniak sich bilden. Nach Abbruch des Versuches waren schätzungsweise noch mindestens 50 ccm Ammoniak in der Apparatur. Dasselbe Bild zeigt Versuch 2, bei welchem wieder dieselben vier Eisenstangen als Katalysator dienten und das Gas 2 Stunden lang auf  $840^\circ \text{C}$  und einem Druck von 57 Atm. gehalten wurde. Nach dieser Erhitzungszeit wurde die Entspannung vorgenommen, welche 1 Stunde beanspruchte, wobei sich folgende Verhältnisse ergaben:

(Siehe Tabelle 2, S. 128.)

In der zweiten Kolumne der Tabelle ist der durchschnittliche Druck während eines Entspannungsabschnittes gegeben, in der dritten Kolumne die neutralisierten ccm  $\frac{1}{100}$ -norm. Schwefelsäure, in der vierten der Quotient aus dieser Zahl und der Druckabnahme,  $\frac{a}{p_1 - p_2}$ , eine Größe, die der Volumenkonzentration an Ammoniak proportional ist. Die direkten Werte für die Volumprozent er-



Tabelle 2.

$p_1 - p_2$	$p$	$a$ ccm neutr. $\frac{1}{100}$ -norm. $H_2SO_4$	$\frac{a}{p_1 - p_2}$	$\frac{p \cdot a}{p_1 - p_2}$
55 — 50	52.5	10	2.00	105
50 — 37	43.5	30	2.31	100.4
37 — 28	32.5	30	3.33	108.3
28 — 22	25	30	5.00	125
22 — 17	19.5	30	6.00	117
17 — 10	13.5	50	7.14	96.4
10 — 5.5	7.7	50	11.11	85.6
5.5 — 2.5	4.0	53	17.7	70.7
2.5 — 1	1.7	50	33.3	56.7

geben sich übrigens leicht, wenn man bedenkt, daß pro 1 Atm. Druckabnahme 850 ccm unter den Versuchsumständen den Ofen verließen. Da aber bei diesem Versuch bei den einzelnen Entspannungsabschnitten nur die Druckabnahme, nicht aber die einzelnen Gasvolumina gemessen wurden, ist die eben auseinandergesetzte Berechnungsweise angewendet. Kolumne 5 soll wieder später erläutert werden. Auch hier zeigt sich ein Anwachsen der Ammoniakvolumprocente von Anfang bis zu Ende um rund das 16fache. Bei diesem Versuch, bei dem nicht nachgespült wurde, sind offenbar noch große  $NH_3$ -Mengen in der Apparatur geblieben. Ein wesentlich gleiches Bild zeigt Versuch 3, bei dem eine halbe Eisenstange als Katalysator diente und das Gasgemenge durch  $3\frac{1}{2}$  Stunden wieder auf  $870^\circ C$  und 59 Atm. Druck gehalten wurde, worauf die Entspannung gleichfalls in einer Stunde durchgeführt wurde. Es ergab sich folgende

Tabelle 3.

$p_1 - p_2$	$p$	$a$ ccm neutr. $\frac{1}{100}$ -norm. $H_2SO_4$	$\frac{a}{p_1 - p_2}$	$\frac{p \cdot a}{p_1 - p_2}$
59 — 56.5	57.7	5	2.00	115
56.5 — 50	53.3	10	1.54	82
50 — 45	47.5	10	2.00	95
45 — 38.7	41.8	15	2.38	99.5
38.7 — 33.8	36.3	15	3.00	109
33.8 — 28	31	20	3.45	107
28 — 21.5	24.8	30	4.61	114
21.5 — 12.5	17	50	5.55	94.5
12.5 — 6.5	9.5	50	8.33	79
6.5 — 3.5	5.0	50	16.7	83
3.5 — 1	2.3	50	20.0	—

Auch hier steigen die Ammoniakvolumprocente von Anfang bis zu Ende um das 10 fache; ihre Absolutwerte ergeben sich leicht, wenn man beachtet, dafs pro 1 Atm. Druckabnahme 970 ccm Gas den Ofen verliessen.

Wenn die Eisenstangen aus dem Ofen entfernt waren und sonst der Versuch in gleicher Weise vorgenommen wurde, so ergab sich kein Ammoniak.

Dafs die beobachtete Steigerung der Ammoniakvolumprocente bei der Entspannung durch das Eisen verursacht wird, und nicht durch andere in dem Ofen befindlichen Substanzen, zeigen auch die folgenden Versuche, welche mit dem abgeschlossenen Porzellanrohr durchgeführt wurden.

Versuch 4: Katalysator 143 g Eisenspäne, das Gasgemenge wurde 3 Stunden lang bei 870° C unter einem Druck von 52 Atm. gehalten. Beim Entspannen ergaben sich folgende Verhältnisse:

Tabelle 4.

$p_1 - p_2$	Gasvolumen in Litern	ccm $\text{NH}_3$	$x$ Vol.-% $\text{NH}_3$ $\times 100$	$p \cdot x$
52—12	3.2	0.672	2.1	67.2
12— 1	1	0.672	6.7	43.6
	0.5 ausgesp.	1.34	26.8	
	0.4 „	1.12	28	
	?2.9 „	2.24?	7.5?	
	0.9 „	2.24	25	
	5.1 „	3.36	6.7	
	8.8 „	2.24	—	
	10 „	2.24	—	
	13.3 „	2.24	—	
	8 „	1.12	—	

19.48

Auch hier erkennt man die Steigerung der Ammoniakkonzentration gegen das Ende des Versuches. Man sieht ferner, wie grosser Gasmengen es bedarf, um das hartnäckig festsitzende Ammoniak von dem Eisen zu entfernen. Die Strömungsgeschwindigkeit beim Nachspülen betrug  $2\frac{1}{4}$  Minuten pro 1 Liter. Ein analoges Bild zeigt Versuch 5, bei dem 118 g Eisenspäne und das gleiche Volumen Magnesia (20 g) als Katalysator verwendet wurden und das Gasgemenge durch 5 Stunden auf 780° C unter einem Druck von



40.5 Atm. gehalten wurde. Die Verhältnisse bei der Entspannung zeigt:

Tabelle 5.

$p_1 - p_2$	Gasvolumen in Litern	ccm $\text{NH}_3$	$x$ Vol.-% $\text{NH}_3$ $\times 100$	$p \cdot x$
34.5—12	1.2	0.672	5.6	129
12 —1	0.6	0.672	11.2	72.8
	1.3 ausgesp.	2.91	22.4	—
	1.4 „	2.24		
	2.1 „	2.24		
	2.7 „	2.24		
	3.3 „	2.24		
	? „	2.24		
	6 „	2.24		
17.69				

Es bleiben noch schätzungsweise 2.24 ccm im Ofen zurück.

Die beiden Versuche 4 und 5 werden auch durch Versuch 6 bestätigt, bei welchem 130 g Eisenspäne und das gleiche Volumen Magnesia (20 g) als Katalysator verwendet wurden und bei einer Temperatur von  $820^\circ$  und 54 Atm. Druck 8 Liter in einer Stunde hindurchströmten.

Da der gesamte Ofeninhalt unter diesen Umständen 4 Liter betrug, so wurde die Füllung in einer Stunde zweimal erneuert. Diese 8 Liter sowie 4 Liter Gas, die durch Entspannen des Inhaltes nach einer Stunde erhalten wurden und noch 0.74 Liter, die zum Ausspülen verwendet wurden, ergaben 0.67 ccm Ammoniak, während weitere 14.3 Liter, die zum Ausspülen in einer Stunde bei 1 Atm. Druck hindurchgeschickt wurden, 6.7 ccm Ammoniak ergaben. Schätzungsweise verbleiben noch 2 ccm im Ofen. Man sieht also auch bei diesem Versuch, daß die Hauptmasse des gebildeten Ammoniaks sich nicht im Gasraume befindet, sondern entweder am oder im Eisen sitzt, wobei es während der Erhitzung unter Druck oder während des Entspannens gebildet wird. Durch Vergleich des Versuches 4 ohne Magnesia mit Versuch 5 und 6, bei denen Magnesia zur Anwendung kam, ersieht man, daß letztere offenbar keinen Einfluß auf die ganze Erscheinung hat. Man kann natürlich das nach dem Entspannen zurückbleibende Ammoniak auch durch Evakuieren aus dem Ofen entfernen, wie dies Versuch 7 zeigt, bei dem

120 g Eisenspäne als Katalysator dienten und das Gas durch 3 Stunden auf 870° bei 54 Atm. Druck gehalten wurde. Die Verhältnisse zeigt:

Tabelle 6.

$p_1 - p_2$	Gasvolumen in Litern	ccm $\text{NH}_3$	Zeitangabe
54.0—8	3.6	1.34	Dauer der Entspannung
8—1	0.9	0.67	22'
		1.79	10' evakuiert
		1.94	10'
		0.96	8'
		0.22	10'
		6.92	

Da trotz des guten Vakuums von 20 mm Quecksilber selbst nach etwa  $\frac{3}{4}$  Stunden Ammoniak aus dem Ofen kommt, erkennt man die Hartnäckigkeit, mit der es festgehalten wird.

Dafs das gebildete Ammoniak nicht etwa Stickstoff entstammen kann, der von vornherein in dem verwendeten Eisen als Nitrid vorhanden ist, ergibt sich erstens aus der Analyse, zweitens aus der bekannten Tatsache, dafs durchschnittliches Eisen nur spurenweise gebundenen Stickstoff enthält, sowie endlich daraus, dafs an dem Eisen im Laufe der Versuche mehrere Hundert Liter Wasserstoff vorübergeleitet wurden, die das Nitrid unbedingt hätten reduzieren müssen. Dafs aber auch das Ammoniak nicht durch naszierenden Stickstoff oder Wasserstoff gebildet wird, der während des Entspannens aus einem nur unter hohem Drucke stabilen Eisen-Nitrid oder -Hydrür nasziert, geht aus folgendem Versuch 8 hervor, bei dem die Entspannung und das Evakuieren erst vorgenommen wurden, nachdem der Ofen auf Zimmertemperatur abgekühlt war.

Tabelle 7.

$p_1 - p_2$	Gasvolumen in Litern	ccm $\text{NH}_3$	$x$ Vol.-% $\text{NH}_3 \times 100$
46 — 26.5	1.9	1.12	6.0
26.5—14.5	1.36	1.12	8.2
14.5— 4.5	1.0	1.16	11.6
4.5— 1	0.57 u. 10' evakuiert	1.34	
	32' evakuiert	1.34	
	25' evakuiert bei 200° C	0.67	
		6.75	



Einen Überblick über die bereits besprochenen Versuche sowie einige weitere gibt Tabelle 8, in welcher die insgesamt während des ganzen Versuches erhaltenen Mengen Ammoniak verzeichnet sind.

Tabelle 8.

Nr. des Vers.	Temp. in ° C	Druck in Atm.	Erhitzungs- dauer in Stdn.	Katalysator	ccm NH <sub>3</sub>
1	870	57	3.5	4 Eisenstangen	250—300 <sup>1</sup>
2	840	57	2	4 „	74.6 <sup>2</sup>
3	870	59	3.5	<sup>1</sup> / <sub>2</sub> „	68 <sup>2</sup>
4	870	52	3	143 g Eisensp.	19.5 <sup>3</sup>
5	780	40.5	5	118 g „ 20 g Magnesia	20 <sup>3</sup>
6	820	54	1.5	130 g Eisensp. 20 g Magnesia	9 <sup>3</sup>
7	870	54	3	120 g Eisensp.	6.9 <sup>4</sup>
8	820	66	1.5	120 g „	6.7 <sup>5</sup>
9	820	30	3.5	<sup>1</sup> / <sub>2</sub> Eisenstangen	13.5 <sup>6</sup>
10	870	33	5	<sup>1</sup> / <sub>2</sub> „	18 <sup>6</sup>
11	870	65	4.5	367 g Eisenfeile	67 <sup>6</sup>

<sup>1</sup> Offenes Heizrohr. — <sup>2</sup> Offenes Heizrohr; nicht ausgesp. — <sup>3</sup> Geschloss. Porzellanrohr. — <sup>4</sup> Geschloss. Porzellanrohr. Nach Entspannen evakuiert. — <sup>5</sup> Geschloss. Porzellanrohr. Bei Zimmertemp. entspannt. — <sup>6</sup> Offenes Heizrohr.

Die Versuche können keinen Anspruch erheben, den Einfluß der verschiedenen Versuchsfaktoren auf die insgesamt, während des ganzen Versuchs, gebildete NH<sub>3</sub>-Menge klarzustellen. Gewicht soll nur auf die früher erwähnten genau gemessenen Erscheinungen bei der Entspannung gelegt werden. Doch erkennt man durch Vergleich der Versuche 9 und 10, daß die während eines Versuches unter sonst gleichen Umständen gebildete Ammoniakmenge der Zeit ungefähr direkt proportional sein dürfte. Durch Vergleich der Versuche 3 und 9, bei denen der Druck im Verhältnis 2 zu 1 variiert, während die übrigen Versuchsumstände ungefähr gleich bleiben, sieht man des weiteren, daß die insgesamt gebildete Ammoniakmenge vom Druck sehr stark abhängig zu sein scheint. Über den Einfluß der Temperatur sind keine Versuche von mir angestellt worden.

Was nun die Deutung des beträchtlichen Zuwachses der Ammoniakkonzentration im Laufe der Entspannung anlangt, so ist die einfachste Erklärung die, daß das Ammoniak entweder an der Oberfläche des Eisens adsorbiert wird oder im ganzen Eisenvolumen gelöst

ist. Sowohl bei der Adsorption als bei Lösung wird der im Gasraum herrschende Ammoniakpartialdruck bei konstanter Konzentration des adsorbierten oder gelösten Ammoniaks konstant sein. Da nun die Hauptmenge des gebildeten Ammoniaks bis gegen das Ende der Entspannung am oder im Eisen verbleibt, seine Konzentration am oder im Katalysator also während des größten Teils der Entspannung konstant ist, so wird dies auch für den Partialdruck des Ammoniaks im Gasraum gelten; gegen Ende des Versuches wird er mit sinkender Konzentration des Ammoniaks im Katalysator natürlich abnehmen. Bezeichnet  $x$  die Volumprozent Ammoniak während eines Entspannungsabschnittes,  $p$  den während dieses Abschnittes herrschenden durchschnittlichen Druck, so gilt die Gleichung:

$$x = k / p,$$

wo  $k$  einen Proportionalitätsfaktor bedeutet. Diese Gleichung gilt nur für den Fall, daß durch fortwährendes Verdampfen des Ammoniaks aus dem Eisen sein Partialdruck im Gasraum konstant gehalten wird. Bei konstant gehaltenem Partialdruck sind nämlich die Volumprozent Ammoniak in jedem Augenblick der insgesamt im Ofen vorhandenen Gasmenge, somit also auch dem Gesamtdruck  $p$ , umgekehrt proportional. Bildet man also das Produkt  $px$ , was in der letzten Kolumne einiger der vorausgehenden Tabellen geschehen ist, so bekommt man für den größten Teil der Entspannung nahezu konstante nur innerhalb der Versuchsfehler schwankende Werte, die natürlich gegen Ende der Entspannung infolge der Erschöpfung des Eisens an Ammoniak stark sinken.

Wie verhalten sich nun die Gleichgewichtsbestimmungen, die für die Ammoniaksynthese von NERNST,<sup>1</sup> HABER und LE ROSSIGNOL<sup>2</sup> und JOST<sup>3</sup> durchgeführt wurden, zu der hier beobachteten Erscheinung? Zieht man den Versuch 1 zur Diskussion heran, so hat man zu beachten, daß die insgesamt bei dem Versuch zur Anwendung gekommene Gasmenge 48.7 Liter beträgt. Die insgesamt gemessenen Kubikzentimeter Ammoniak sind 250. Denkt man sich das gesamte gebildete Ammoniak gleichmäßig auf die gesamte Gasmenge verteilt, so wurde also bei dem Versuche eine Konzentration

<sup>1</sup> l. c. und Z. f. Elektrochem. 16 (1910), 96.

<sup>2</sup> Ber. 40 (1907), 2144; Z. f. Elektrochem. 14 (1908), 181.

<sup>3</sup> l. c.



von 0.51 Volumprozent in minimo erhalten. Da der Ofen nicht ausgespült wurde, so waren schätzungsweise noch mindestens 50 ccm Ammoniak im Ofen zurückgeblieben. Da nun bekanntlich HABER und LE ROSSIGNOL für eine bestimmte Temperatur eine grössere Ammoniakgleichgewichtskonzentration experimentell gefunden haben als NERNST-JOST, so ziehe ich ihre Werte zur Beurteilung einer Gleichgewichtsüberschreitung heran. Für eine Temperatur von  $870^{\circ}\text{C}$  ergibt sich für ein stöchiometrisches Gemenge von Stickstoff und Wasserstoff bei 57 Atm. ein Wert von nahezu 0.5 Volumprozent. Man sieht also, daß bei Versuch 1 insgesamt etwa solche Mengen Ammoniak gebildet wurden, wie sie einer Gleichgewichtseinstellung im Gasraum entsprechen würden. Betrachtet man aber die einzelnen Entspannungsabschnitte, so sieht man, daß zu Anfang nur 0.12 Volumprozent Ammoniak vorhanden sind, was einem Partialdruck von etwa 0.07 Atm. entspricht. Man ist also im Anfang der Entspannung und somit auch während der ganzen Erhitzungsdauer im Gasraum ziemlich weit vom Gleichgewicht entfernt geblieben, worauf auch die Proportionalität der gebildeten Ammoniakmenge mit der Zeit hinweist. Am Ende der Entspannung aber treten etwa 2 Volumprozent Ammoniak in der Gasphase auf, was etwa im letzten Entspannungsabschnitt einem Partialdruck von 0.04 Atm. entspricht. Da in diesem Entspannungsabschnitt aber ein durchschnittlicher Druck von 1.5 Atm. herrscht, so sollten im Gleichgewicht auch nur 0.015 Volumprozent Ammoniak vorhanden sein. Der Gleichgewichtswert wird also um etwa das 100fache überschritten. Dies kommt offenbar daher, daß die Gase beim Austritt aus dem Eisen während der verhältnismäßig kurzen Entspannungsdauer nicht genügend lange Zeit haben, sich ins Gleichgewicht zu setzen. Auch bei den Versuchen im geschlossenen Porzellanrohr treten starke Gleichgewichtsüberschreitungen in den letzten Entspannungsabschnitten ein (siehe die Versuche 4 u. 5). Bei genügend langer Erhitzungsdauer liegt natürlich prinzipiell kein Grund vor, warum man bei einer Entfernung des Ammoniaks aus dem Gasraum infolge von Adsorption oder Absorption im Eisen nicht auch das Gleichgewicht in Summe für die gesamte Gasmenge in weiten Grenzen überschreiten könnte.

Über die katalytische Wirksamkeit des Eisens bei der Ammoniaksynthese lassen sich auf Grund der hier mitgeteilten mehr qualitativen Versuche nur Vermutungen aussprechen. Das Eisen könnte nun dadurch wirken, daß es den Stickstoff und Wasserstoff

an seiner Oberfläche adsorbiert und dafs die auf diese Weise stark komprimierten Gase so schneller reagieren, wobei das gebildete Ammoniak ebenfalls an der Oberfläche gröfstenteils adsorbiert bleibt. Nach Versuch 1, wo man ca. 400 qcm wirksame heifse Eisenoberfläche hat und ca. 250 ccm  $\text{NH}_3$  am Eisen sitzen, würde 1 qcm Oberfläche bei einem Partialdruck von 0.07 Atm. und  $870^\circ \text{C}$  etwa 0.6 ccm  $\text{NH}_3$  (unter Normalbedingungen gemessen) adsorbieren können. Ist die Adsorption das Wirksame, so mufs die katalytische Wirkung der Oberfläche des Eisens proportional sein. Zieht man, um dies zu entscheiden, die Versuche 1 und 11 heran, bei denen das einmal vier Eisenstangen von ca. 1 kg Gewicht, das andere Mal 367 g Eisenfeile verwendet wurden und bei denen die Oberfläche, zumal, wenn man bedenkt, dafs nur ein Teil der Eisenstangen auf der hohen Temperatur war (30 cm Heizrohr), mindestens wie 1:3 variierte, so sieht man, dafs beim Versuch 11 nicht die dreifache Ammoniakmenge, wie bei Versuch 1 erhalten wurde, sondern im Gegenteil nur der fünfte Teil. Die Wirksamkeit des Eisens geht also nicht der Oberfläche proportional.

Man könnte nun annehmen, dafs sowohl der Stickstoff als der Wasserstoff in dem gesamten Eisenvolumen gleichmäfsig gelöst werden, im Innern des Eisens reagieren und das gebildete Ammoniak im Eisen gröfstenteils gelöst bleibt. Nach Angaben von SIEVERTS<sup>1</sup> lösen sich bei  $900^\circ \text{C}$  in reinem Eisen pro 1 Volum bei 1 Atm. Druck ca. 1.5 Volumina Stickstoff und 0.3 Volumina Wasserstoff auf. Die Löslichkeit des Stickstoffs sinkt mit der Temperatur, die des Wasserstoffes steigt. SIEVERTS hat weiter festgestellt, dafs die Löslichkeit der Gase der Quadratwurzel des Druckes proportional geht. Für den bei den Versuchen 1 und 11 herrschenden Druck von roh 64 Atm. lösen sich also die 8 fachen Gasvolumina in Eisen auf, d. h. 12 Volumina Stickstoff und 2.4 Volumina Wasserstoff. Diese beträchtlichen Gaslöslichkeiten wären an und für sich grofs genug, um eine katalytische Wirksamkeit des Eisens durch Auflösung der Reaktionsgase zu erklären. Es ist allerdings zu beachten, dafs nach SIEVERTS nur das  $\gamma$ -Eisen, dessen Umwandlungspunkt aus dem  $\beta$ -Eisen bei  $900^\circ$  liegt, Stickstoff aufzulösen vermag. Da jedoch die Lösungsfähigkeit des Eisens von Verunreinigungen stark beeinflusst wird und bei den vorliegenden Versuchen Schmiedeeisen angewendet wurde, so wäre eine Löslichkeit des Stickstoffes auch bei  $870^\circ \text{C}$  in

<sup>1</sup> Zeitschr. phys. Chem. 60 (1907), 129; Z. f. Elektrochem. 16 (1910), 707.



dem verwendeten Schmiedeeisen sehr wohl möglich. Wenn aber die Löslichkeit der Gase in der Eisenmasse allein die katalytische Wirksamkeit erklären sollte, so müßte die gebildete Ammoniakmenge unter sonst gleichen Umständen dem Volumen der Eisenmasse proportional gehen. Da nun bei Versuch 1 ca. 100 ccm Eisen, bei Versuch 11 ca. 50 ccm zur Verwendung kamen, so müßte im ersten Fall die doppelte Ammoniakmenge als im zweiten gebildet sein. In der Tat ist aber im ersten Falle etwa die 5 fache Menge Ammoniak gebildet worden. Da bei Versuch 1 rund 300 ccm Ammoniak gefunden wurden, von denen etwa 250 ccm bei einem Partialdruck von 0.07 Atm. in etwa 100 ccm wirksamen Eisen gelöst sein würden, so würde das Eisen unter diesen Versuchsumständen ( $870^{\circ}\text{C}$ ) etwa das 2.5 fache seines Volumens an Ammoniak (Normalbedingungen) zu lösen vermögen.

Da die katalytische Wirksamkeit des Eisens weder seiner Oberfläche noch seinem Volumen proportional geht, so könnte möglicherweise noch ein dritter Umstand die Versuche beeinflussen. Es wäre eventuell möglich, daß ein von den heißen Stellen der Eisenstangen zu den aus dem Heizrohr ragenden kalten Stellen durch den Gasraum hinüberdestillierender Elektronenstrom durch die massiven Stangen zu einem Kreisstrom geschlossen wird, was bei der Eisenfeile von Versuch 11, die sich innerhalb einer nur 10 cm langen Strecke, durch Asbestfasern in der Mitte des Heizrohres festgehalten, auf konstanter Temperatur befand, nicht der Fall ist. Die durch das Gas gehenden Elektronen könnten durch Ionisation des Stickstoffs und Wasserstoffs eine katalytische Wirksamkeit ausüben.<sup>1</sup>

Zum Schlusse möchte ich noch erwähnen, daß ich ganz ähnliche Effekte, wie ich sie beim Eisen beobachtet habe, auch bei Kupfer- und Silberpulver gefunden habe, ohne daß es mir aber gelungen ist, die Umstände, welche eine sichere Reproduzierbarkeit der Versuche verbürgen, zu ermitteln.

### Zusammenfassung.

1. Es wird eine Apparatur beschrieben, die zur Untersuchung von Gasreaktionen bei hohem Druck und hoher Temperatur unter völligem Abschlufs des Reaktionsraumes nach außen dienen kann.

<sup>1</sup> Siehe A. MAKOWETZKY, *Z. f. Elektrochem.* 17 (1911), 217.

2. Es wird gezeigt, daß Eisen bei  $870^{\circ}\text{C}$  beträchtliche Mengen Ammoniak lösen oder adsorbieren kann; daher wird bei der Ammoniaksynthese bei der erwähnten Temperatur und 30—60 Atm. Druck das am oder im katalytisch wirkenden Eisen gebildete Ammoniak in bequemer nachweisbarer größerer Menge in oder an diesem zurückgehalten.

3. Es wird endlich gezeigt, daß, wenn das unter diesen Versuchsumständen gelöste oder adsorbierte Produkt der Synthese den Katalysator nicht allzu langsam verläßt, sehr leicht beträchtliche Überschreitungen des Gleichgewichtes im Gasreaktionsraum eintreten können.

Ich möchte endlich nicht unterlassen, Herrn Dr. F. Koch-Uerdingen, der einen Teil der Apparatur ausarbeitete und einen Teil der Versuche durchführte, hiermit herzlichst zu danken.

*Danzig-Langfuhr, 26. März 1911.*

Bei der Redaktion eingegangen am 5. April 1911.



## Über Labradoritnorit mit porphyrischen Labradoritkristallen, ein Beitrag zur Kenntnis des „gabbroidalen Eutektikums“.

Von

J. H. L. VOGT.<sup>1</sup>

Mit 4 Figuren im Text.

In einer Reihe früherer Arbeiten<sup>2</sup> habe ich nachgewiesen, dass man im allgemeinen die Kristallisationsvorgänge der Eruptivgesteine durch die für die Phasen flüssig: fest geltenden generellen Gesetzen erklären kann.

Um dies durch ein Beispiel etwas eingehender zu erleuchten, habe ich ein bestimmtes Gestein, nämlich ein Labradoritnorit<sup>3</sup> mit porphyrischen Labradoritkristallen, von dem Hofe Napp auf der Insel Flakstadö in Lofoten näher erforscht.

<sup>1</sup> In *Quart. Journ. Geol. Soc., London* 65 (1909), veröffentlichte ich eine Abhandlung unter obigen Titel. Die den Chemiker interessierenden Resultate habe ich im folgenden Auszuge wiedergegeben.

<sup>2</sup> Ich zitiere hier nur die wichtigsten meiner einschlägigen Arbeiten:

Die Silikatschmelzlösungen. I. Über die Mineralbildung in Silikatschmelzlösungen. II. Über die Schmelzpunktserniedrigung der Silikatschmelzlösungen. Ges. d. Wiss. Kristiania 1903 und 1904.

Physikalisch-chemische Gesetze der Kristallisationsfolge in Eruptivgesteinen. TSCHERM. Min. Petrogr. Mitt. XXIV, 1905; XXV, 1906 und XXVII, 1908.

Teori för smält slagg, osv. (s.: Theorie für geschmolzene Schlacke, usw.). Jern-Kontorets Annalen 1905.

Über anchi-monomineralische und anchi-eutektische Eruptivgesteine, Ges. d. Wiss. Kristiania 1908.

Dabei die spätere Abhandlung: Über das Spinell: Magnetit-Eutektikum. Ebenda 1910.

Ferner lenke ich die Aufmerksamkeit an die vielen Publikationen (seit 1905) des Geophysischen Laboratoriums des Carnegie Instituts in Washington und auf ALFRED HARKERS große Arbeit, *The Natural History of Igneous Rocks*, London 1909.

<sup>3</sup> Norit ist ein Tiefen-Eruptivgestein, aus Plagioklas (meist Labradorit) mit Titanomagnetit und einigermaßen viel Hypersthen bestehend. — Labradorfels besteht überwiegend aus Labradorit, dabei ein wenig Titanomagnetit, Hypersthen, Diallag usw. — Mit Labradoritnorit bezeichnet man eine Zwischenstufe, mit sehr viel Labradorit, dagegen mit etwas mehr Titanomagnetit, Hypersthen usw. als den Labradorfels.

Das betreffende Gestein besteht, wie Fig. 1 ergibt, aus großen, gelegentlich gar 15—18 cm langen und 6—8 cm breiten porphyrischen Labradoritkristallen, die in einer Grundmasse eingebettet liegen, und zwar besteht die letztere aus Labradorit, Titanomagnetit

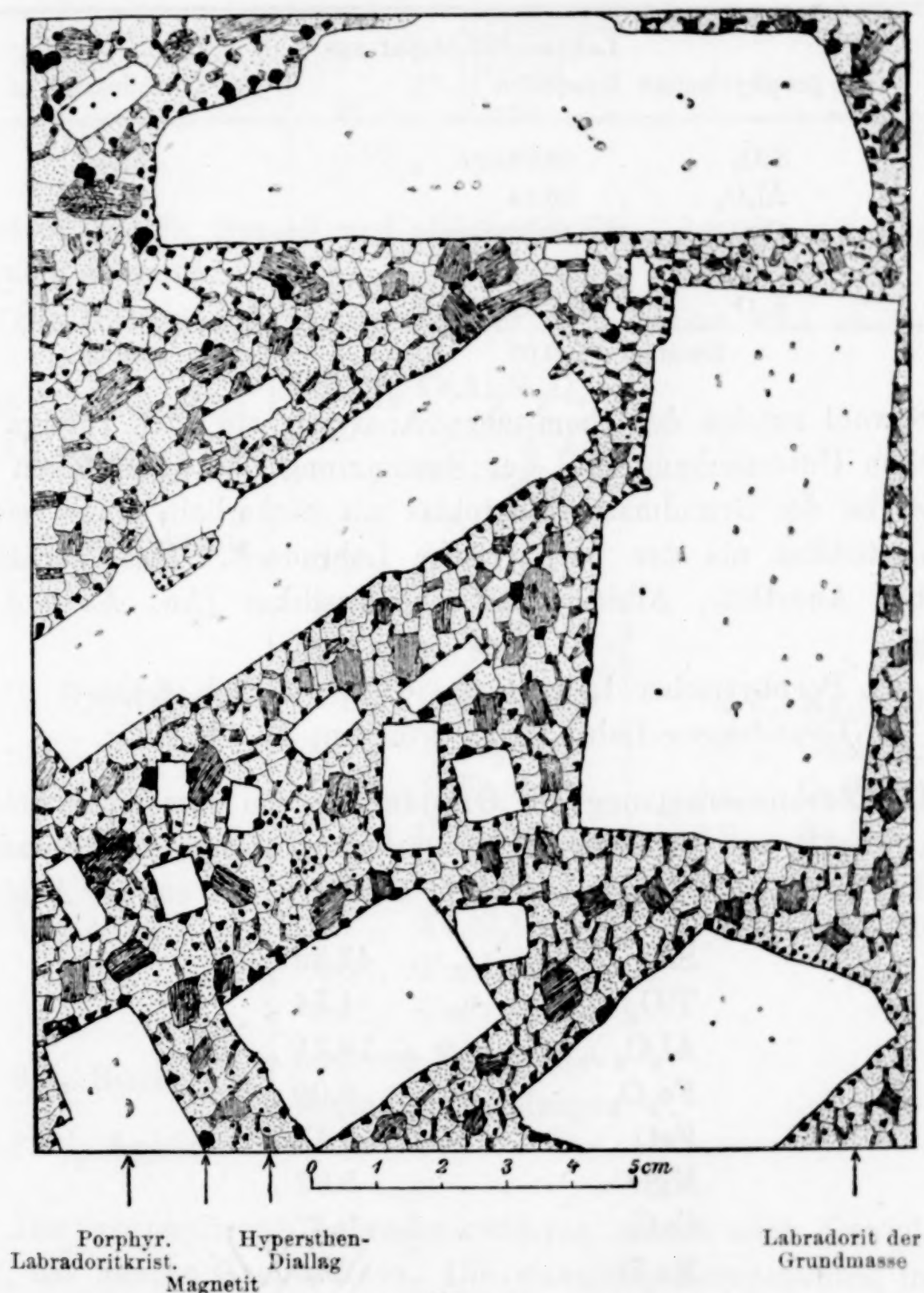


Fig. 1.

Polierte Fläche des Labradoritnorits von NAPP, Flakstadö.  
(Die lichtgezeichneten großen Kristalle sind die porphyrischen Labradoritkristalle, mit einigen winzigen Einschlüssen der Grundmasse. Das ganz schwarze bezeichnet Magnetit. Das punktierte und das gestrichelte bezeichnet Labradorit, bzw. Hypersthen-Diallag der Grundmasse).

(Magnetit nebst etwas Ilmenit), Hypersthen, Diallag, ein wenig Biotit nebst geringen Mengen von Apatit, Kies, Spinell usw.



Die chemische Zusammensetzung des Labradoritfeldspates, einerseits aus den porphyrischen Kristallen und andererseits aus der Grundmasse, beträgt zufolge mehrerer chemischer Analysen, die (ein wenig korrigiert) auf 100% berechnet sind:

Labradoritfeldspat aus		der Grundmasse in %
den porphyrischen Kristallen in %		
SiO <sub>2</sub>	52.99	55.30
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	29.84	28.29
CaO	12.26	10.45
Na <sub>2</sub> O	3.90	4.95
K <sub>2</sub> O	1.01	1.01
Summa:	100.00	100.00

Sowohl zufolge der chemischen Analysen wie auch zufolge der optischen Untersuchung und der Bestimmung des spezifischen Gewichtes ist der Grundmasse-Plagioklas mit Sicherheit etwas reicher an Albitsilikat als der porphyrische Labradorit. Das Verhältnis zwischen Anorthit-, Albit- und Orthoklassilikat (An, Ab und Or) beträgt:

Porphyrischer Labradorit 61 An, 33 Ab, 6 Or.  
 Grundmasse-Labradorit . 52 An, 42 Ab, 6 Or.

Die Zusammensetzung der Grundmasse von demselben großen Block (Fig. 1), aus welchem der analysierte porphyrische Labradorit und der Labradorit der Grundmasse stammen, ist zufolge Analyse:

SiO <sub>2</sub>	47.75%
TiO <sub>2</sub>	1.74 „
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.71 „
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.08 „
FeO	7.11 „
MgO	5.32 „
CaO	9.47 „
Na <sub>2</sub> O	2.70 „
K <sub>2</sub> O	1.20 „
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.05 „

Summa 100.13%

Auf Grundlage dieser und einer anderen Analyse der Grundmasse in Verknüpfung mit mikroskopischer Untersuchung von Dünnschliffen und Wägung des mit einem Magnet isolierten Titanomag-

netits berechnet sich die mineralogische Zusammensetzung der Grundmasse auf:

ca. 61.88 %	Plagioklas
„ 9 „	Titanomagnetit
„ 13 „	Hypersthen
„ 13 „	Diallag
„ 3 „	Biotit
„ 0.12 „	Apatit

dabei ca. 0.01 % Spinell und ebensoviel Kies, das wir unten aufer Betracht setzen.

Die einzelnen Komponenten der Grundmasse sind annähernd:

61.88 % Plagioklas (52 An, 42 Ab, 6 Or)	{	32.2 % $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	
		26.0 „ $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	
		3.7 „ $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$	
9 % Titanomagnetit	{	8.1 „ $\text{Fe}_3\text{O}_4$	
		0.9 „ $\text{FeTiO}_3$	
13 % Hypersthen	{	7.8 „ $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$	
		2.6 „ $\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_6$	
		1.7 „ $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$	
		0.6 „ $\text{FeAl}_2\text{SiO}_6$	
		0.3 „ $\text{FeFe}_2\text{SiO}_6$	
13 % Diallag	{	7.8 „ $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$	
		2.6 „ $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$	
		1.3 „ $\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_6$	
		0.8 „ $\text{FeAl}_2\text{SiO}_6$	
		0.5 „ $\text{FeFe}_2\text{SiO}_6$	
3 % Biotit	{	mehrere Komponen-	
		ten in geringer Menge	
0.12 % Apatit			

Der porphyrische Labradoritfeldspat macht nach Gewicht ca. 23 % des ganzen Gesteins aus. Die einzelnen Komponenten in dem ganzen Gestein sind somit annähernd:

70.65 % Plagioklas	{	38.81 % $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$
		27.60 „ $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$
		4.24 „ $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$
7 % Titanomagnetit	{	6.3 „ $\text{Fe}_3\text{O}_4$
		0.7 „ $\text{FeTiO}_3$



10% Hypersthen	{	6.0 „ $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$	}	=	6.0% $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$	
		2.0 „ $\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_6$			6.0 „ $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$	
		1.3 „ $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$			3.3 „ $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$	
		0.46 „ $\text{FeAl}_2\text{SiO}_6$			3.0 „ $\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_6$	
		0.23 „ $\text{FeFe}_2\text{SiO}_6$			1.1 „ $\text{FeAl}_2\text{SiO}_6$	
10% Diallag	{	6.0 „ $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$	}		0.6 „ $\text{FeFe}_2\text{SiO}_6$	
		2.0 „ $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$				
		1.0 „ $\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_6$				
		0.6 „ $\text{FeAl}_2\text{SiO}_6$				
		0.38 „ $\text{FeFe}_2\text{SiO}_6$				
2.3% Biotit, mehrere Komponenten in geringer Menge						
0.09% Apatit						

### Über die Kristallisationsfolge,

Bezüglich der Kristallisationsfolge ergibt die Struktur, daß die porphyrischen Kristalle früher als die Grundmasse erstarrt sind, und ferner dürfte die Kristallisation der großen porphyrischen Kristalle etwas früher als diejenige der kleinen porphyrischen Kristalle angefangen haben.

Die Kristallisation des Plagioklases begann von gewissen Kristallisationszentren aus, die in einem Abstand von etwa 8—18 cm voneinander entfernt lagen, und später bildeten sich zwischen den ersten Kristallisationszentren auch neue Zentren, um welche herum sich der Plagioklas ablagerte.

In der ersten Kristallisationsstufe kristallisierte der Labradoritfeldspat allein, nämlich bis zum Abschluß der Bildung der porphyrischen Kristalle. Dann fing der Magnetit (oder Titanomagnetit) an sich auszuscheiden, unter gleichzeitiger fortgesetzter Kristallisation des Plagioklases. — Der Magnetit sitzt verhältnismäßig reichlich rings herum an den porphyrischen Plagioklaskristallen angewachsen, was darauf beruhen mag, daß der anfänglich in der Grundmasse ausgeschiedene Magnetit sich an den schon festen Körper absetzte. — Die Pyroxen- und Biotitindividuen sind häufig an den Magnetitindividuen angewachsen; die Kristallisation des Magnetits fing somit früher als diejenige der Pyroxene und des Biotits an. — Der Magnetit zeigt nicht idiomorphe Kontur gegen den Plagioklas der Grundmasse, ein Zeichen, daß die Ausscheidung des Plagioklases während der Kristallisation des Magnetits fortgesetzt wurde.

Später fing die Kristallisation der Pyroxene (nämlich des Hy-

persthens und des Diallags) und des Biotits an, unter gleichzeitiger fortgesetzter Kristallisation des Plagioklases und des Magnetits. Der Hypersthen und der Diallag sind öfter in kristallographischer Orientierung zusammengewachsen, was eine gleichzeitige Kristallisation derselben ergibt. — Dafs die Ausscheidung des Plagioklases auch in dieser letzten Stufe des Verfestigungsprozesses fortgesetzt wurde, folgt daher, dafs der Plagioklas der Grundmasse nicht idiomorphe Kontur gegen die Pyroxene und den Biotit ergibt. Und die völlig in den Pyroxenen und dem Biotit eingebetteten Magnetitindividuen sind durchschnittlich bedeutend kleiner als diejenigen, die nicht oder nur teilweise von Pyroxen und Biotit umkrant sind; dies mag darauf beruhen, dafs die letzterwähnten Magnetitindividuen weiter wuchsen, schon nachdem die Kristallisation der Pyroxene und des Biotits angefangen war.

Es lassen sich somit drei Kristallisationsstufen voneinander aushalten:

1. zuerst nur Plagioklas (Labradorit),
2. dann Plagioklas (Labradorit) und Magnetit gleichzeitig,
3. zum Schluß Plagioklas (Labradorit), Magnetit, Hypersthen und Diallag (nebst ein wenig Biotit) gleichzeitig.

In Betreff des physikalisch-chemischen Studiums der Kristallisationsfolge von Plagioklas, Magnetit und Pyroxen (Hypersthen und Diallag) mögen die in geringer Menge vertretenen Mineralien Biotit (ca. 2.3%), Ilmenit (ca. 0.7%), Apatit (0.09%) und Spinell (ca. 0.01%) außer Betracht gesetzt werden. Die in der magmatischen Lösung vorhandenen Komponenten der letzterwähnten Mineralien haben freilich z. T. ein Ion gemeinschaftlich mit den Komponenten des Plagioklases, Magnetits und Pyroxens, und dieses gemeinschaftliche Ion wird, wegen des Gesetzes von der Löslichkeitserniedrigung durch ein gemeinschaftliches Ion, die Kristallisationsfolge der Hauptmineralien verschieben,<sup>1</sup> jedoch nur ganz unwesentlich, weil das von Biotit, Ilmenit usw. stammende Ion nur in sehr geringer Menge vertreten ist.

Ziehen wir die in geringer Menge vorhandenen Mineralien, alles in allem nur ca. 3.1%, ab, und rechnen wir die Summe der Haupt-

---

<sup>1</sup> Siehe die Abschnitte über die Anwendung des Gesetzes von der „Löslichkeitserniedrigung durch ein gemeinschaftliches Ion“ auf die Kristallisationsfolge der Eruptivgesteine in Silikatschmelzlösungen II, S. 151—156 und TSCHERM. Min. Petrogr. Mittlg. XXVII, S. 133—141.



mineralien auf 100% um, erhalten wir die folgende Mischung in der magmatischen Lösung:

72.8% Plagioklaskomponenten  
 6.5 „ Magnetitkomponenten ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )  
 20.7 „ Pyroxenkomponenten

Die Magnetitkomponente und die zwei Komponentengruppen des Plagioklases und der Pyroxene sind jedenfalls in der Haupt-

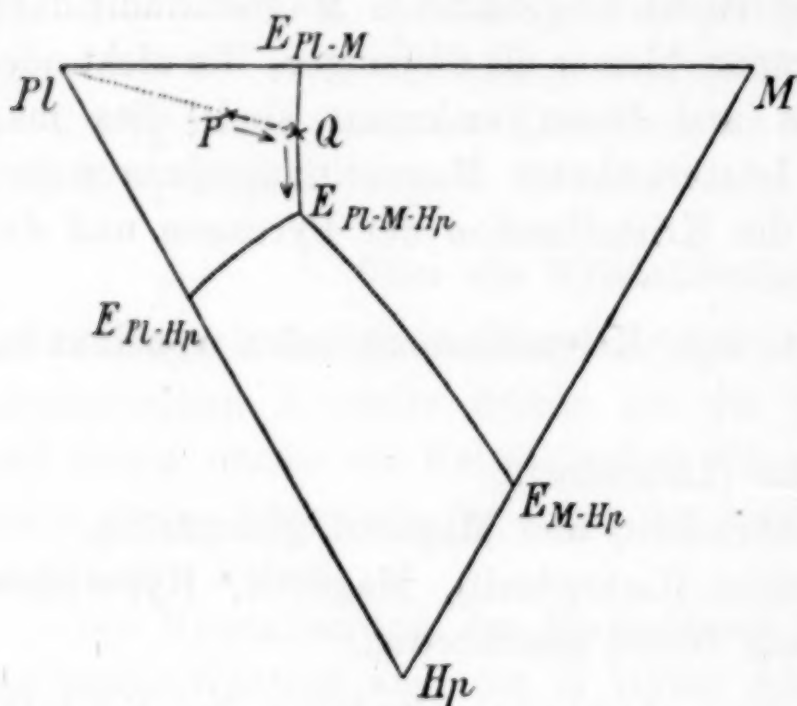


Fig. 2.

Die binären Eutektika  $E_{Pl-M}$ ,  $E_{Pl-Hp}$  und  $E_{M-Hp}$  sind etwas willkürlich eingetragen.

eines ternären Systemes mit Komponenten  $Pl$ ,  $M$  und  $Hp$ .

Die ursprüngliche Lösung  $P$  repräsentiert:

72.8%  $Pl$ , 6.5%  $M$  und 20.7%  $Hp$ .

Die beobachtete Kristallisationsfolge steht in der besten Übereinstimmung mit der Forderung der physikalischen Chemie:

1. Auf der Strecke  $P$  bis  $Q$  kristallisiert  $Pl$  allein.
2. Entlang der Kurve von  $Q$  bis  $E_{Pl-M-Hp}$  (s. den ternären Eutektikum zwischen  $Pl$ ,  $M$  und  $Hp$ ) kristallisieren  $Pl$  und  $M$  gleichzeitig.
3. An dem „ternären“<sup>1</sup> Eutektikum, das als das „gabbroidale

<sup>1</sup> Dieser Ausdruck ist hier selbstverständlich nicht ganz exakt, weil es sich um ein Eutektikum mit vielen Komponenten handelt. Das wesentliche ist jedoch die Komponenten  $Pl$ ,  $M$  und  $Hp$ .

sache voneinander unabhängig, und wir erhalten nur eine verhältnäfsig geringe Fehlerquelle, wenn wir die zwei letzteren Komponentengruppen als je eine Einheit betrachten.

Unter dieser Voraussetzung haben wir ein ternäres System, mit den drei voneinander unabhängigen Komponenten  $Pl$  (Plagioklas),  $M$  (Magnetit) und  $Hp$  (Hypersthen-Diallag).

Zur Erläuterung benutzen wir die übliche Horizontalprojektion (Fig. 2)

Eutektikum“ bezeichnet werden mag, findet eine gleichzeitige Kristallisation von *Pl*, *M* und *Hp* statt.

Die Zusammensetzung des Punktes *Q*, an der eutektischen Kurve zwischen  $E_{Pl-M}$  und  $E_{Pl-M-Hp}$ , berechnet sich aus den obigen Angaben, wenn wir die kleinen Beimischungen von Biotit, Ilmenit, Apatit usw. abziehen, auf:

64.5% Plagioklas,  
8.4 „ Magnetit,  
27.1 „ Hypersthen-Diallag.

### Über das Gleichgewicht zwischen der festen und der flüssigen Anorthit + Albit-Phase.

Infolge meiner früheren analytisch-petrographischen Untersuchungen und den zu demselben Resultat führenden synthetischen

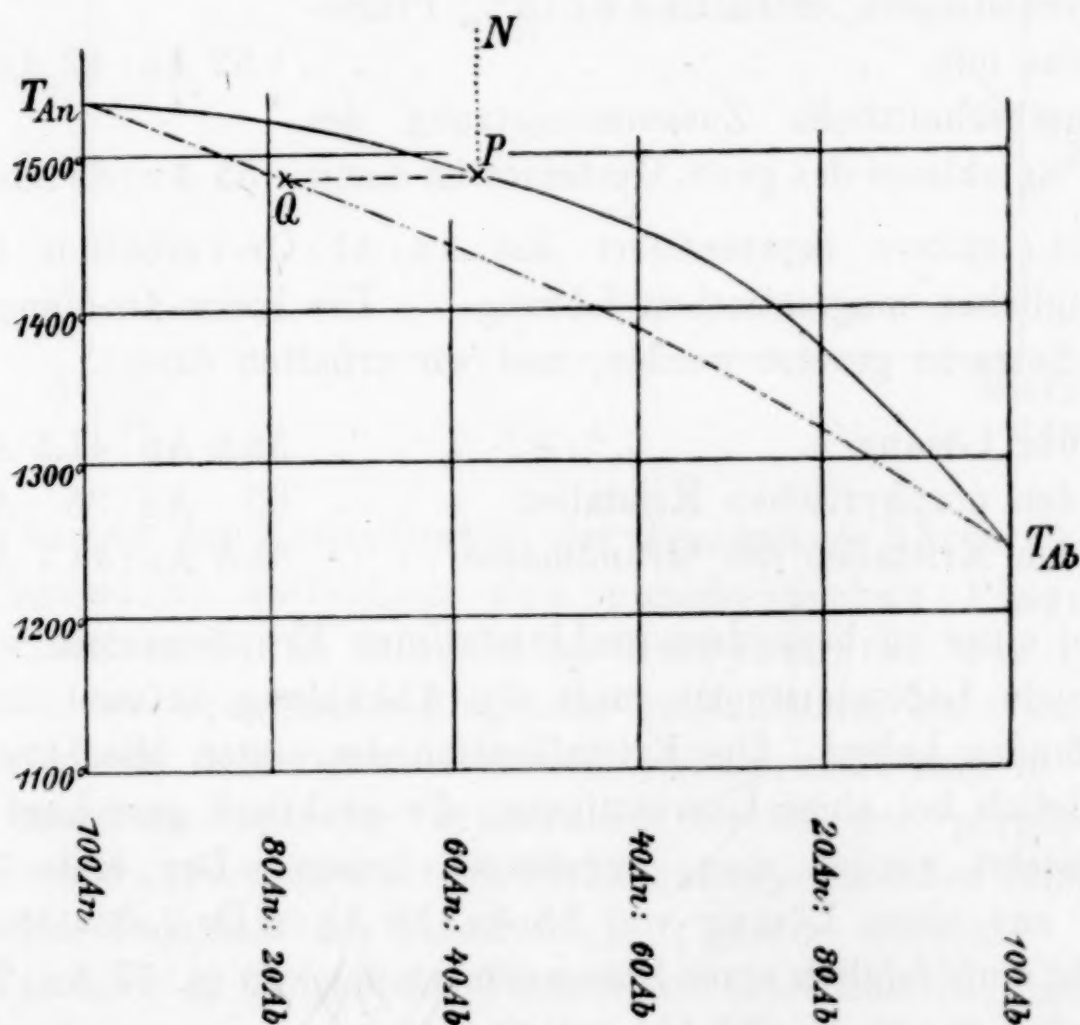


Fig. 3.

Experimenten von ARTHUR L. DAY und E. T. ALLEN<sup>1</sup> an dem geophysischem Laboratorium des Carnegie-Instituts in Washington

<sup>1</sup> The Isomorphism and Thermal Properties of the Feldspars. Carnegie Institution of Washington, Publ. 31, 1905. Siehe auch *Amer. Journ. Sc.* 19, Februar 1905.



gehört die Mischkristallkombination Anorthit: Albit (An: Ab) ROOZEBOOMS Typus I. Aus meiner Arbeit in TSCHERM. Min. Petrogr. Mitt. XXIV (1905), Fig. 15 auf S. 514 entnehmen wir die beistehende Fig. 3, wo die Temperaturangaben von DAY und ALLENS Arbeit herrühren (bei dem Druck von einer Atmosphäre).

Der erste Mischkristall (*Q* an Fig. 3), der sich aus einer geschmolzenen An + Ab-Lösung (*P* an Fig. 3) ausscheidet, hat annähernd die folgende Zusammensetzung:<sup>1</sup>

Aus einer Lösung von	enthält der erste Kristall:
60 An: 40 Ab	ca. 80 An: 20 Ab
40 An: 60 Ab	ca. 65—60 An: 35—40 Ab.

Unser Labradoritnorit besteht aus:

23% porphyrischen Plagioklaskristallen mit . 61 An: 33 Ab: 6 Or  
 77% Grundmasse, enthaltend 61.78% Plagioklas mit . . . . . 52 An: 42 Ab: 6 Or  
 Die durchschnittliche Zusammensetzung des Plagioklases des ganz. Gesteines ist somit 55 An: 39 Ab: 6 Or.

Das letztere repräsentiert das An: Ab: Or-Verhältnis in der ursprünglichen magmatischen Lösung. — Die kleine Or-Menge mag außer Betracht gesetzt werden, und wir erhalten dann:

In der Lösung . . . . . 58.5 An: 41.5 Ab  
 „ den porphyrischen Kristallen . . . 65 An: 35 Ab  
 „ den Kristallen der Grundmasse . . 55.3 An: 44.7 Ab.

Bei einer so besonders grobkristallinen Eruptivgestein wie der vorliegende Labradoritnorit muß die Abkühlung äußerst langsam stattgefunden haben. Die Kristallisation des ersten Mischkristalles mag folglich bei einer Übersättigung, die praktisch gerechnet gleich Null gesetzt werden mag, angefangen haben. Der erste Mischkristall aus einer Lösung von 55 An: 39 Ab: 6 Or (oder 58.5 An: 41.5 Ab) muß folglich einer Zusammensetzung von ca. 77 An: 20 Ab: 3 Or (oder ca. 78 An: 22 Ab) entsprechen.

Dieser erste Mischkristall wie auch die nächstfolgenden Mischkristalle hielten sich anfänglich — nämlich in der „porphyrischen“

<sup>1</sup> Siehe meine Arbeit in TSCHERM. Min. Petrogr. Mittlg. XXIV, S. 512 bis 514. — Die Bestimmungen beziehen sich auf Gang- und Deckengesteinen bei Gegenwart von etwas Magnetit, Pyroxen usw. und lassen sich somit ganz gut auf den vorliegenden Labradoritnorit anwenden.

Periode mit Ausscheidung von nur Plagioklas — vollständig oder beinahe vollständig in Gleichgewicht mit der Lösung, nämlich auf der Strecke *Q* bis *R* an der Fig. 4. Nur am Rande der sehr großen porphyrischen Plagioklaskristalle finden sich einige Zonen mit ein ganz wenig mehr Ab und weniger An als im Kern; das Gleichgewicht zwischen der festen und flüssigen An:Ab-Phase war somit jedenfalls zum Teil nicht ganz vollständig, sondern nur beinahe vollständig.

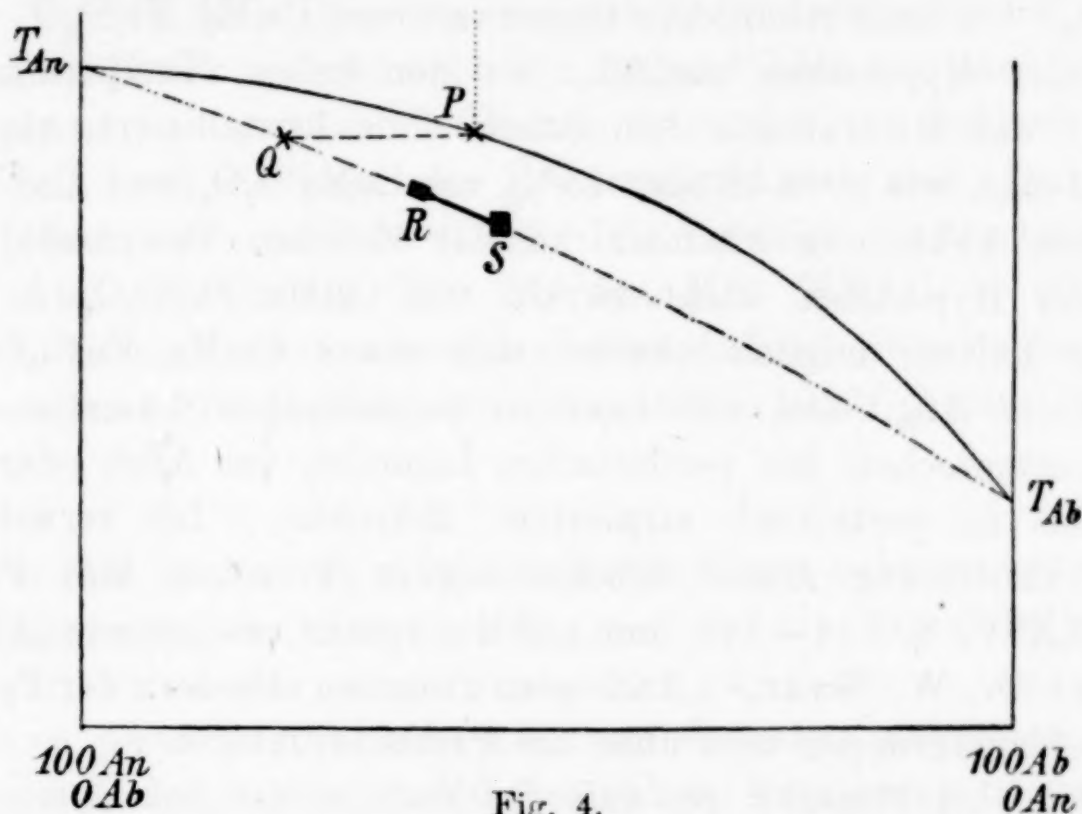


Fig. 4.

Während der Kristallisation der Grundmasse hörte aber das Gleichgewicht zwischen den porphyrischen Plagioklas-Kristallen und den Plagioklas-Komponenten der Lösung auf, und der Grundmasse-Plagioklas kristallisierte als *S* an Fig. 4. Das auf dieser Schlufsstufe fehlende Gleichgewicht mag in Verbindung einerseits mit der erheblichen Gröfse der porphyrischen Kristalle und andererseits mit der bei immer abnehmenden Temperatur steigenden Viskosität der Restflüssigkeit, gesetzt werden.

Was hier in Betreff der Plagioklase beleuchtet ist, mag auch auf die Zusammensetzung des Hypersthens angewandt werden. Die Hypersthenkombination  $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6 : \text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_6$  gehört ROOZEBOOMS Typus I an, und zwar derart, daß  $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$  einen höheren Schmelzpunkt als  $\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_6$  hat. Die Randzone des Hypersthens in unserem Gestein ist hie und da etwas reicher an  $\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_6$  als die Kernpartie, ein Zeichen, daß das Gleichgewicht zwischen der festen und der flüssigen Phase hier gelegentlich nicht ganz vollkommen war.



Bei dem vorliegenden äußerst grobkörnigen Eruptivgestein, dessen Kristallisationsintervall eine extrem lange Zeit (wahrscheinlich Tausende von Jahren) in Anspruch genommen hat, begegnen wir somit kein ganz vollständiges Gleichgewicht zwischen den Mischkristallkomponenten in der festen und der flüssigen Phase. Und in den relativ schnell erstarrten Gang- und Deckengesteinen handelt es sich im allgemeinen um ein fehlendes oder beinahe fehlendes Gleichgewicht.

Der bei einer reichlichen Gegenwart von  $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$  ausgeschiedener Hypersthen enthält, bei der hohen Temperatur, bei welcher das Mineral aus dem Schmelzfluß kristallisiert, eine ganz hohe Menge, wie etwa 12 oder 15%, von  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  und  $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ . Bei der Abkühlung hinunter zu der üblichen Temperatur kann aber der Hypersthen nicht so viel von  $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$  in fester Lösung halten; folglich scheidet sich etwas  $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$  als monokliner Angit aus, und zwar in perthitischen Lamellen. Dieselben entsprechen den perthitischen Lamellen von Albit oder Albit-Oligoklas in perthitisch struiertem Mikroklin. Ich verweise auf meine Erörterung dieser Erscheinung in Tscherm. Min. Petrogr. Mitt. XXIV, S. 541—542 und auf die später erschienene Abhandlung von Dr. W. WAHL,<sup>1</sup> „Analogien zwischen Gliedern der Pyroxen- und Feldspatgruppen und über die Perthitstrukturen“.

Nebenbei bemerke ich, daß das Material der bekannten mikrolitischen, ziemlich sicher aus einem Titanmineral bestehenden Interpositionen in den Plagioklasen wie auch in den Diallagen und Hypersthenen der Gabbrogesteine wahrscheinlich anfänglich in fester Lösung vorlag, und daß die Ausscheidung aus der festen Lösung erst bei niedriger Temperatur stattfand.

#### Über das Temperaturintervall der Kristallisation.

In einer nur aus An und Ab bestehenden Lösung von der Zusammensetzung 58.5 An:41.5 Ab, wird der Punkt P (s. Fig. 3), bei einem Druck von einer Atmosphäre, bei einer Temperatur von ca.  $1475^\circ \text{C}$  liegen. Bei Gegenwart von etwas Or, nämlich bei 55 An:39 Ab:6 Or, wird die Erstarrungsfläche zuerst bei etwa  $1450^\circ$  erreicht werden (siehe Fig. 12 in meiner Abh. in Tscherm. Min. Petrogr. Mitt. XXIV, S. 506). Berücksichtigen wir ferner den

<sup>1</sup> Öfvers. af Finska Vetensk. Soc. Förh. 1906—07; gedruckt 1908, (No. 2, S. 19).

erniedrigenden Einfluss der vielen anderen Komponenten — in Summa 29.35% — auf die Lage der Erstarrungsfläche darf vorausgesetzt werden, daß die Kristallisation unseres Labradoritfeldspats zuerst bei einer Temperatur von etwa 1350° oder 1350—1400° stattfinden konnte. — Und der Schluß der Krystallisation der Grundmasse, an dem aus mehreren Komponenten bestehenden Eutektikum, möchte schätzungsweise zu etwa 1000° gesetzt werden. — Alle die obigen Angaben gelten für den Druck von einer Atmosphäre, während in der Tat die Kristallisation unseres Labradoritnorits bei einem sehr hohen Druck — vielleicht von tausend oder ein paar Tausend Atmosphären — stattfand. Hierdurch werden die Schmelzpunkte und damit auch die Lage der Erstarrungskurven und -flächen erhöht, jedoch nur ziemlich wenig. Ich verweise diesbezüglich auf meine Abh. in TSCHERM. Min. Petrogr. Mitt. XXVII. — Das tatsächliche Kristallisationsintervall unseres Labradoritnorits mag folglich zu etwa 1400° (Anfang) bis etwa 1000—1050° (Schluß) gesetzt werden.

Die hier im Auszug referierte kleine Arbeit habe ich ausgeführt, um nachweisen zu können, daß man in den Einzelheiten die Kristallisationsvorgänge eines Eruptivgesteins durch die üblichen physikalisch-chemischen Gesetze erklären kann. — Die Schwierigkeiten der theoretischen Erörterung steigen mit der Anzahl der Mineralien, unter denen die meisten Mischkristalle, und zwar mit mehreren Komponenten, sind. Um diesen Schwierigkeiten jedenfalls teilweise zu entgehen, wählte ich ein Gestein, wo eines der Mineralien, nämlich der Plagioklas, in überwiegender Menge vorhanden war.

Wenn ich Zeit bekommen kann, werde ich suchen, Eruptivgesteine, die hauptsächlich nur aus zwei Mineralien bestehen, etwas eingehender zu erforschen; und dann gehen wir zu mehr komplex zusammengesetzten Eruptivgesteinen über.

Durch ein derartiges systematisches Studium wird man Schritt für Schritt eine ganze Reihe der petrographischen Probleme lösen können — und durch die physikalische Chemie bricht eine neue Ära für die Petrographie an.

*Kristiania, Metallurgisches Laboratorium der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 8. April 1911.



## Über das Zinkperoxyt (Zinkmoloxyd, Zinkperoxydat), $\text{ZnO}_2 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ und eine allgemeine Methode zur Darstellung von Peroxyten.<sup>1</sup>

Von

E. EBLER und R. L. KRAUSE.

Die Kenntnis der „echten Salze des Wasserstoffsuperoxyds“ (Moloxyde<sup>3</sup>, Peroxydate)<sup>2</sup> hat in mehrfacher Hinsicht ein erhebliches Interesse. Diese Stoffe sind nach den eingehenden Untersuchungen von C. ENGLER<sup>3</sup> und seinen Mitarbeitern die ersten und meist unbeständigen Zwischenprodukte bei fast jedem Oxydationsvorgange; die Annahme ihrer intermediären Bildung erklärt, wie der eine von uns gezeigt hat,<sup>4</sup> die seit langer Zeit untersuchten Erscheinungen der sogenannten „Metallstrahlung“ und „Pseudoradioaktivität“ und endlich haben die Wasserstoffsuperoxydsalze in der letzten Zeit durch mannigfache

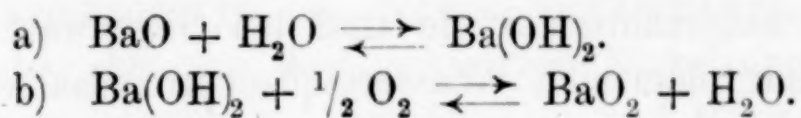
<sup>1</sup> Die vorliegende Abhandlung ist ein kurzer Auszug aus einem Teile der schon vor Jahresfrist erschienenen Dissertation des einen von uns: R. L. KRAUSE, Über die Einwirkung von Hydrazin, Wasserstoffsuperoxyd und Hydroxylamin auf Zinkäthyl und Magnesiumhalogenalkyle und über die Pseudoradioaktivität des Zinkperoxyts. Inaug.-Diss., Heidelberg 1910. Das Erscheinen der Arbeiten von KASANETZKI, *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **42** (1910), 1452; *Zentrbl.* [1] **1911**, 631, und von CARRASCO, *Gazz. chim. ital.* [1] **41**; *Zentrbl.* [1] **1911**, 1039, veranlaßt uns, entgegen der ursprünglichen Absicht zunächst noch andere Peroxyte nach der beschriebenen Methode herzustellen, schon jetzt die bisher erhaltenen Resultate mitzuteilen.

<sup>2</sup> BREDIG und v. ANTROPOFF, *Z. f. Elektrochem.* **12** (1906), 588. Im Interesse einer einheitlichen Nomenklatur erschiene es uns praktisch, die Bezeichnung „Peroxydat“ für die Anlagerungsverbindungen des Wasserstoffsuperoxyds, (z. B. TANATAR, *Z. anorg. Chem.* **28** (1901), 255) zu gebrauchen, in Analogie mit den Bezeichnungen Hydrat, Ammoniakat, Hydrazinat, Hydroxylaminat, Ätherat, Aminat usw. und in Analogie mit der früher vorgeschlagenen Bezeichnung „Hydroxylamite“ für die Metallsalze des Hydroxylamins, E. EBLER und E. SCHOTT, *Journ. prakt. Chem.* [2] **78** (1908), 327, die „echten Salze des Wasserstoffsuperoxyds“ als „Peroxyte“ zu bezeichnen, wodurch der Salzcharakter deutlicher zum Ausdruck kommt.

<sup>3</sup> ENGLER und WEISSBERG, Kritische Studien über die Vorgänge bei der Autoxydation. (Braunschweig 1904).

<sup>4</sup> E. EBLER, *Zeitschr. angew. Chem.* **22** (1909), 1633.

Anwendungen in der Medizin<sup>1</sup> und als Bleich- und kosmetische Mittel auch eine gewisse technische Bedeutung erlangt. Was nun die Darstellung solcher Wasserstoffsuperoxydsalze im reinen Zustande anbelangt, so führen die beiden zumeist für die Darstellung von Metallperoxyten angewandten Reaktionen nur in einzelnen Fällen, und auch da nur unter Einhaltung ganz besonderer Bedingungen, zu einheitlichen Produkten. Von den Methoden auf trockenem Wege, die in der Einwirkung des Sauerstoffs auf Metalloxyde beruhen, haben jüngst C. ENGLER und W. BECKER<sup>2</sup> im bestuntersuchten Falle bei der Bildung des Bariumperoxyts (dem einzigen Peroxyt, das auf diese Weise wirklich in reinem Zustande entsteht) gezeigt, daß auch dieser Vorgang nur bei Gegenwart allerdings ganz kleiner Mengen von Wasser verläuft, und zwar stets über das Bariumhydroxyd im Sinne folgender Gleichungen:



Der direkte Zusammentritt von Metallen mit gasförmigem Sauerstoff, der bei den Alkalimetallen zu mehr oder weniger reinen Peroxyten führt, liefert, wie C. ENGLER und W. BECKER<sup>3</sup> zeigten bei den Erdalkalimetallen nur ganz wenig Peroxyt enthaltende Oxyde.

Die Reaktionen auf nassem Wege, vermöge derer die Mehrzahl der im Handel befindlichen Peroxyte für medizinische Zwecke hergestellt werden, und die auf der Wechselwirkung zwischen Hydroxyden oder Salzen von Metallen mit wässerigen Lösungen von Wasserstoffsuperoxyd oder Wasserstoffsuperoxyd abspaltenden Lösungen von Salzen von Peroxysäuren beruhen, führen selten zu Substanzen von konstanter Zusammensetzung, sondern zu Peroxyten, die beträchtliche Mengen von nicht chemisch gebundenem Wasser und oft unveränderter Hydroxyde enthalten.<sup>4</sup>

<sup>1</sup> R. BRICHTA, Verhandl. d. 81. Vers. Deutscher Naturforscher u. Ärzte zu Salzburg (1909), II. 2, S. 56 und J. NEUBAUER, Klinisch-therapeutische Wochenschrift 1909, Nr. 38.

<sup>2</sup> Sitzungsberichte der Heidelberger Akademie der Wissenschaften, Jahrg. 1910, 15. Abhandlung.

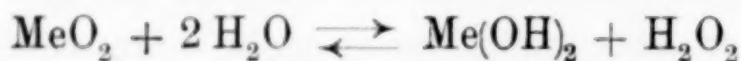
<sup>3</sup> l. c. S. 10.

<sup>4</sup> Eine Aufzählung dieser sehr zahlreichen Stoffe findet sich mit Literaturangaben in der Dissertation des einen von uns: R. L. KRAUSE, Über die Einwirkung von Hydrazin, Wasserstoffsuperoxyd und Hydroxylamin auf Zinkäthyl und Magnesiumhalogenalkyle und über die Pseudoradioaktivität des Zinkperoxyts, Inaug.-Diss., Heidelberg 1910, S. 12 u. f.



Speziell vom Zink seien erwähnt die Körper, die HAAS<sup>1</sup>, THÉNARD<sup>2</sup> und DE FORCRAND<sup>3</sup> aus Wasserstoffsuperoxydlösungen und Zinkhydroxyd erhielten und denen die genannten Forscher Formeln wie  $\text{Zn}_3\text{O}_5$ ;  $\text{Zn}_5\text{O}_8$ ;  $\text{Zn}_4\text{O}_7$  und  $\text{ZnO}_2$  zuschrieben. MERCK<sup>4</sup> stellt ein sogenanntes Zinkperhydrol (50<sup>0</sup>/<sub>0</sub>ig) durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf reines Zinkoxyd dar. KURILOFF<sup>5</sup> hält diese Oxyde für Gemische und spricht ihnen den Charakter einheitlicher Verbindungen ab; es selbst stellte aus Wasserstoffsuperoxyd und Zinkhydroxyd ein Salz von der Zusammensetzung  $\text{H}_2\text{ZnO}_4 = \text{ZnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$  dar. Ganz neuerdings beschrieb KASANETZKI<sup>6</sup> ein Zinkperoxyt der Formel  $\text{Zn} \begin{smallmatrix} \diagup \text{O} \\ | \\ \diagdown \text{O} \end{smallmatrix} \cdot 2 \text{Zn} : \text{O} : \text{O} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ , erhalten durch Behandlung von Natrium-, Kalium- oder Ammoniumzinkat mit 30<sup>0</sup>/<sub>0</sub>igem wässrigen Wasserstoffsuperoxyd.

Alle diese soeben aufgezählten Stoffe sind bei Gegenwart von Wasser hergestellt, mit dem sich Wasserstoffsuperoxydsalze im Sinne des folgenden Schemas:



zu einem hydrolytischen Gleichgewicht einstellen, oder wie im Falle des Bariumperoxyts nach dem von C. ENGLER und W. BECKER<sup>7</sup> gegebenen Schema:



unter Sauerstoffabspaltung zersetzen,<sup>8</sup> wodurch in beiden Fällen, wenn nicht ganz besondere Bedingungen eingehalten werden, eine Verunreinigung des darzustellenden Peroxyts durch Hydroxyd stattfindet.

Nur ein Peroxyt ist auf diese Weise in reinem wasserfreien Zustande durch Einhaltung besonderer Bedingungen von BREDIG

<sup>1</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 17 (1884), 2250.

<sup>2</sup> Ann. Chim. Phys. [2] 9 (1818), 55.

<sup>3</sup> Compt. rend. 134 (1902), 601.

<sup>4</sup> D.R.P. 141821 u. 171372.

<sup>5</sup> Compt. rend. 137 (1903), 618 und Ann. Chim. Phys. [6] 23 (1891), 429.

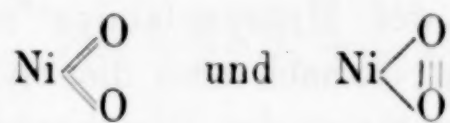
<sup>6</sup> Journ. russ. phys.-chem. Ges. 42 (1910), 1452; Zentrbl. [1] 1911, 631.

<sup>7</sup> l. c. S. 6.

<sup>8</sup> Vermutlich beruht die katalytische Zersetzung, die Wasserstoffsuperoxyd durch viele Stoffe erleidet auf intermediärer Bildung von Peroxyten, die sich im Sinne des letztgenannten Schemas zersetzen. (BREDIG.)

und von ANTROPOFF<sup>1</sup> erhalten worden, das Merkurisalz des Wasserstoffsuperoxyds, HgO<sub>2</sub>. In diesem Falle wurde das Gleichgewicht zugunsten des Peroxyts verschoben durch Anwendung großer Überschüsse konzentrierten Wasserstoffsuperoxyds (Perhydrols) und außerdem die Zersetzung des Peroxyts vermieden durch Arbeiten bei tiefer Temperatur.

Die sonst noch beschriebenen Bemühungen, Peroxyte aus Metallhydroxyden und Wasserstoffsuperoxyd darzustellen, hatten zwar das wichtige Ergebnis, daß die Existenz von Peroxyten auch der Schwermetalle sicher nachgewiesen werden konnte, führten aber aus den angeführten Gründen zu Gemischen von Peroxyt mit Hydroxyd oder mit Wasser. So erhielten PELLINI und MENEGHINI<sup>2</sup> sowohl durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf freies, als auch auf aus alkoholischer NiCl<sub>2</sub>-Lösung mit Kaliumhydroxyd frisch gefälltes Nickelhydroxyd ein echtes Nickelperoxyt, NiO<sub>2</sub>·x aq von grüner Farbe, das von dem schwarzen Nickelsuperoxyd verschieden, aber diesem isomer ist; nach PELLINI und MENEGHINI im Sinne der beiden Formelbilder:



Die wirkliche Existenz dieser beiden Nickeloxyde wäre deshalb von besonderem Interesse, weil dies der einzige Fall der gleichzeitigen Existenz zweier isomerer Metalloxyde wäre. Die Gewissheit aber, daß hier wirklich zwei verschiedene, isomere Metalloxyde vorliegen, wird durch den Umstand beeinträchtigt, daß eben das „Peroxyt“ keine einheitliche Substanz ist, und daß es eigentlich nur die hellere Farbe ist, die es von dem gewöhnlichen Nickelsuperoxyd unterscheidet. denn von letzterem hat TANATAR<sup>3</sup> nachgewiesen, daß es ebenfalls mit Säuren Wasserstoffsuperoxyd abspaltet, womit der wesentlichste Unterschied der beiden Oxyde hinfällig wird.

Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse beim Eisenperoxyt, das PELLINI und MENEGHINI,<sup>4</sup> aber ebenfalls nur in wasserhaltigem Zustande durch Einwirkung von 30%igem Wasserstoffsuperoxyd auf Suspensionen von Ferro- oder Ferrihydroxyd bei –50° bis –70°

<sup>1</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 77 (1908), 1.

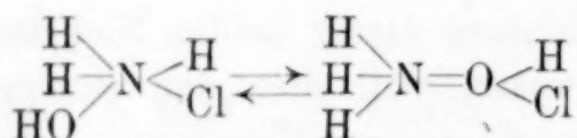
<sup>2</sup> Z. anorg. Chem. 60 (1908), 178.

<sup>3</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 33 (1900), 205.

<sup>4</sup> Z. anorg. Chem. 62 (1909), 203.



erhielten und dadurch die tatsächliche Existenz des von BRODE,<sup>1</sup> MANCHOT,<sup>2</sup> ENGLER,<sup>3</sup> LUTHER und SCHILOW<sup>4</sup> und JUST<sup>5</sup> aus theoretischen Gründen vermuteten Eisenperoxyts bewiesen. Nach PELLINI und MENEGHINI<sup>6</sup> ist dieses Eisenperoxyt,  $\text{FeO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , entgegen MANCHOTS<sup>7</sup> Annahme, ein Derivat des vierwertigen Eisens, ein Wasserstoffsuperoxydsalz von der Struktur  $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{O} \end{array} \text{Fe}^{\text{IV}}(\text{OH})_2$ ; es ist isomer, aber nicht identisch mit der gleich zusammengesetzten Eisensäure, welche ein Derivat des sechswertigen Eisens (ein Superoxyd) sein soll, gemäß dem Formelbilde  $\text{O} \gg \text{Fe}^{\text{VI}}(\text{OH})_2$ . Auch hier wird die definitive Entscheidung erschwert, weil eben keines der beiden Oxyde in wirklich reinem Zustande isoliert werden konnte. Es erscheint uns deshalb die Annahme naheliegend, daß die Beziehungen der Peroxyte (echten Wasserstoffsuperoxydsalze) zu den ihnen (unter Umständen) isomeren Superoxyden (mit höherwertigem Metall), diejenigen tautomerer Stoffe sind, daß also bei den Peroxyten und Superoxyden ähnliche Verhältnisse obwalten, wie sie der eine von uns<sup>8</sup> bei den Salzen des Hydroxylamins auf spektrochemischem Wege nachgewiesen hat; danach sind die Salze des Hydroxylamins tautomere Gemische im Sinne des Gleichgewichtes:



und man erkennt leicht die Analogie mit dem Peroxyt-Superoxyd-Gleichgewicht:

<sup>1</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* **37** (1901), 303.

<sup>2</sup> *Z. anorg. Chem.* **27** (1901), 420; *Ber. deutsch. chem. Ges.* **34** (1901), 2479; *Lieb. Ann.* **325** (1902), 105.

<sup>3</sup> ENGLER und WEISSBERG, Kritische Studien über die Vorgänge bei der Autoxydation, 1904, S. 106.

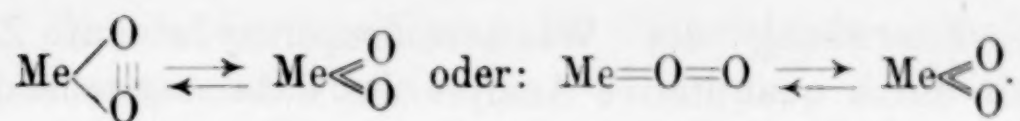
<sup>4</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* **46** (1903), 790.

<sup>5</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* **63** (1908), 385.

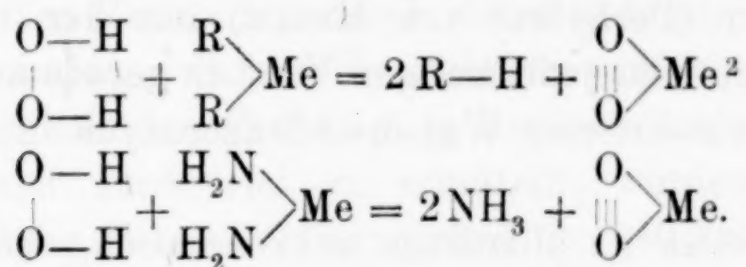
<sup>6</sup> l. c. S. 206.

<sup>7</sup> l. c.

<sup>8</sup> E. EBLER, Über die optischen Eigenschaften einiger Ammonium- und Oxyammoniumverbindungen. *Chemiker-Ztg.* Jahrg. **34** (1910), 2690 und *Zeitschr. angew. Chem.* **23** (1910), 509. Vgl. auch: C. EYER, Über das spektrochemische Verhalten und über die Raumerfüllung einiger Stickstoffverbindungen. Inaug.-Dissert. Heidelberg 1910.



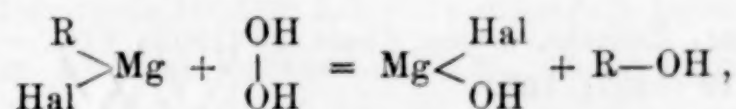
Da diese Frage für den Mechanismus der Metalloxydation von besonderer Bedeutung ist, schien uns zunächst der Besitz eines Verfahrens, das zu einheitlichen Peroxyten führt, von Wichtigkeit. In der Einwirkung von wasserfreien ätherischen Wasserstoffsuperoxydlösungen auf Metallalkyle vom Typus des Zinkäthyls oder auf Metallamide fanden wir ein solches Verfahren, das völlig analog ist der Methode, die uns (durch Einwirkung von wasserfreiem Diamid auf Zinkäthyl, bzw. Zinkamin) kürzlich zum Hydrazizink führte.<sup>1</sup> Mit einer Anzahl von Metallalkylen (Magnesium-, Cadmiumäthyl) und Metallamiden haben wir uns zunächst durch qualitative Reaktionen überzeugt, daß die Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyds auf diese Stoffe im wesentlichen im Sinne folgender Schemata verläuft:



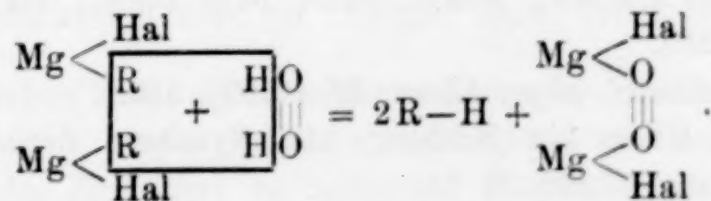
Da bei beiden Reaktionen das eine der Reaktionsprodukte (Äthan, bzw. Ammoniak) vermöge seiner gasförmigen Natur stets aus dem Reaktionsgemisch in dem Maße entweicht, wie es sich bildet, kann sich hierbei kein Gleichgewicht zuungunsten des Peroxyts ausbilden, wie bei den Reaktionen in verdünnt wässriger Lösung.

<sup>1</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* **43** (1910), 1690.

<sup>2</sup> Aus den ätherischen Lösungen der Magnesiumhalogenalkyle bilden sich mit wasserfreiem Wasserstoffsuperoxyd nicht etwa, wie man vermuten könnte, Alkohole, im Sinne der Gleichung:



sondern peroxytreiche Niederschläge, gemischte Halogenwasserstoffsäure- und Wasserstoffsuperoxydsalze des Magnesiums, im Sinne der schematischen Gleichung:





Die Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyds auf Zinkäthyl haben wir durch quantitative Analyse des dabei entstehenden Peroxyts verfolgt.

Zur Darstellung von wasserfreiem Wasserstoffsuperoxyd stehen zwei Wege offen: 1. Die Anreicherung der käuflichen 30%igen Präparate durch fraktionierte Destillation im Vakuum, und Ausscheidung des reinen 100%igen Wasserstoffsuperoxyds aus den angereicherten Produkten durch fraktioniertes Ausfrieren<sup>1</sup> und 2. die Extraktion der käuflichen wässerigen Lösungen mit Äther. Da ja für die Einwirkung auf Zinkäthyl doch ätherische Lösungen verwendet werden sollten, und wegen der von I. W. BRÜHL<sup>2</sup> und W. SPRING<sup>3</sup> beobachteten enormen Explosionsgefahr bei der Destillation konzentrierter Wasserstoffsuperoxydlösungen verzichteten wir<sup>4</sup> auf den umständlichen Weg der Destillation über das 100%ige Präparat, und bereiteten uns durch Ausschütteln der käuflichen 30%igen Lösungen (Perhydrol von MERCK) mit der berechneten Menge Äther eine zu dem jedesmaligen Versuch gerade ausreichende berechnete Menge wasserfreien Wasserstoffsuperoxyds in ätherischer Lösung.

Diese Arbeitsweise ist allerdings unökonomisch, denn der Verteilungskoeffizient des Wasserstoffsuperoxyds zwischen Äther und Wasser ist bei 3—4° 0.0820,<sup>5</sup> bei 20° 0.0641,<sup>6</sup> und bei 0° 0.0838,<sup>7</sup> so daß beim Schütteln gleicher Volumina Wasser und Äther mit Wasserstoffsuperoxyd bei Zimmertemperatur nur etwa der 15. Teil des Wasserstoffsuperoxyds in den Äther geht.

Das Trocknen der ätherischen Lösungen geschah durch 15 stündiges Stehenlassen unter zeitweiligem Umrühren mit wasserfreiem Natriumsulfat in der Kälte. Mit Chlorcalcium zu trocknen, erwies sich als ungeeignet, da hierbei häufig heftige Zersetzung unter Sauerstoffentwicklung eintrat, die wahrscheinlich durch Spuren von

<sup>1</sup> W. STAEDEL, *Zeitschr. angew. Chem.* **15** (1902), 642. — H. AHRLE, *Journ. prakt. Chem.* [2] **79** (1909), 139.

<sup>2</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* **28** (1875), 2847.

<sup>3</sup> *Z. anorg. Chem.* **8** (1895), 424.

<sup>4</sup> Insbesondere wegen persönlicher Warnungen seitens Herrn Prof. BRÜHL.

<sup>5</sup> OSSIPOFF und POPOFF, *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **35** (1903), 637; *Zentrbl.* **1903** II, 1265.

<sup>6</sup> CALVERT, *Zeitschr. phys. Chem.* **38** (1901), 513.

<sup>7</sup> H. AHRLE, Über die Bildung und Synthese der CAROSCHEN Säure. Dissertation, Darmstadt 1908, S. 11.

Mangan, die als Verunreinigung im Chlorcalcium enthalten sein können, hervorgerufen wurde.

30 g 30%iges Wasserstoffsuperoxyd ( $= 9 \text{ g H}_2\text{O}_2$ ) wurden mit 120 ccm Äther ausgeschüttelt, und die Lösung in der angegebenen Weise getrocknet. Diese Lösung enthielt 2.3 g  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Sie wurde vom Natriumsulfat durch rasches Filtrieren unter Feuchtigkeitsabschluß getrennt und mit einer Lösung von 5 g Zinkäthyl in 300 ccm trockenem Äther vermisch.<sup>1</sup> Zinkäthyl und Wasserstoffsuperoxyd stehen also im Verhältnis von 1 Mol.  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  zu  $1\frac{1}{2}$  Mol.  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Die Mischung geschah in einem Erlenmeyerkolben; der Inhalt war durch Chlorcalcium von äußerer Feuchtigkeit geschützt. Die Wasserstoffsuperoxydlösung wurde in kleinen Portionen unter stetem Umschütteln zur Zinkäthyllösung gegeben. Schon beim ersten Zusatz fiel unter starker Gasentwicklung ein weißer Körper aus, wobei sich das Reaktionsgemisch derartig erwärmte, daß der Äther ins Sieden geriet, und mit Eis gekühlt werden mußte.

Um die mit dem Zinkäthyl in Reaktion tretende Menge Wasserstoffsuperoxyd annähernd zu ermitteln, wurden in einem zweiten Versuche 4.4 g Wasserstoffsuperoxyd in 240 ccm trockenem Äther (bereitet durch Schütteln von 60 ccm 30%igem wässrigen Wasserstoffsuperoxyd mit 240 ccm Äther) zu einer Lösung von 5 g Zinkäthyl in 400 ccm trockenem Äther getropft. Der sofort unter heftiger Gasentwicklung entstehende Niederschlag setzte sich gut ab, und es liefs sich leicht feststellen, daß nach Zugabe von ungefähr 120 ccm der Wasserstoffsuperoxydlösung kein Niederschlag mehr ausfiel. Es waren also mit 5 g Zinkäthyl 2.2 g Wasserstoffsuperoxyd in Reaktion getreten, was ebenfalls einem Verhältnis von 1 Mol.  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  zu  $1\frac{1}{2}$  Mol.  $\text{H}_2\text{O}_2$  entspricht. Die weiter unten ermittelte Zusammensetzung des auffallenden Körpers erklärt dieses Verhältnis vollständig. Dementsprechend erhielten wir auch in beiden Versuchen dieselbe Menge des ausfallenden Körpers, nämlich beim ersten Versuch 3.80 g, und beim zweiten Versuch 3.79 g. Es ist also der im zweiten Versuch vorhandene Überschufs des Wasserstoffsuperoxyds nicht mit dem Zinkäthyl in Reaktion getreten.

Das weiße amorphe Pulver wurde abgesaugt und unter Luft- und Feuchtigkeitsabschluß so lange mit trockenem Äther aus-

<sup>1</sup> Die ätherischen Zinkäthyllösungen wurden in derselben Weise, wie wir es früher, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **43** (1910), 1690, beschrieben haben, durch Zerdrücken eines das Zinkäthyl enthaltenden Röhrchens unter Äther bereitet.



gewaschen, bis die Wasserstoffsuperoxydreaktion im Waschäther ausblieb (Probe durch Entfärben von Permanganatlösung und Ausbleiben der Blaufärbung mit Chromsäurelösung) und kein Zinkäthyl im Waschäther mehr nachgewiesen werden konnte (Probe durch Versetzen des Filtrats mit Wasser und Beobachten einer durch entstandenes  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  hervorgerufenen Trübung). Um jede Zersetzung durch Feuchtigkeit zu vermeiden, wurde der Körper noch ätherfeucht über Schwefelsäure ins Vakuum gebracht und getrocknet.

Das gesamte Verhalten des Körpers zeigt, daß ein echtes Peroxyt des Zinks entstanden ist.

Mit verdünnten Säuren tritt unter Sauerstoffentwicklung langsame Zersetzung ein und die Lösung zeigt alle Reaktionen des Wasserstoffsuperoxyds.

Beim Erhitzen zersetzt sich die Substanz äußerst lebhaft unter Sauerstoffentwicklung, und es hinterbleibt Zinkoxyd.

Über die Einwirkung der Substanz auf die photographische Platte hat der eine von uns schon ausführlich berichtet.<sup>1</sup>

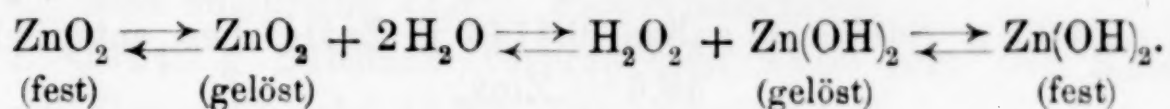
Von kaltem Wasser wird das Zinkperoxyt nur äußerst langsam hydrolytisch gespalten, wie folgende Versuche zeigen:

2 g des Peroxyts wurden  $2\frac{1}{2}$  Stunden mit 500 ccm Wasser bei Zimmertemperatur geschüttelt. Vom Filtrat wurden 10 ccm mit  $\frac{1}{10}$ -norm. Kaliumpermanganatlösung (Titer: 18.2 ccm der Lösung entsprachen 20.0 ccm  $\frac{1}{10}$ -norm. Permanganatlösung) titriert, wobei 0.5 ccm Permanganat verbraucht wurden. Nach fünfstündigem Schütteln ergab sich dasselbe Resultat. Es entspricht dies einem Prozentgehalt des Filtrats von nur 0.1% Wasserstoffsuperoxyd. Es sind also 5.5% des Peroxyts hydrolytisch gespalten worden. Nach 24 stündigem Schütteln verbrauchten 10 ccm Filtrat 0.7 ccm der Permanganatlösung, einem Prozentgehalt von 0.15% Wasserstoffsuperoxyd entsprechend. Es wurden hierbei also 7.5% des Salzes hydrolytisch gespalten. Man sieht aus diesen rohen Annäherungsversuchen, daß die hydrolytische Spaltung mit Wasser äußerst langsam vor sich geht.

Die Tatsache der nur sehr unvollständigen Abspaltung von

<sup>1</sup> E. EBLER, Über pseudoradioaktive Substanzen, *Zeitschr. angew. Chem.* **22** (1909), 1633. Dort gab ich der Substanz die Formel  $\text{Zn}_2\text{O}_5$ ; durch die Ergebnisse inzwischen angestellter Versuche bin ich jetzt der Ansicht einen stets vorhandenen geringen Wassergehalt der Substanz als zur Konstitution gehörig anzusehen, und der Substanz die Zusammensetzung  $\text{H}_2\text{Zn}_2\text{O}_5$  (d. i.  $2\text{ZnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) zuzuschreiben; vgl. S. 162 u. f.

Wasserstoffsuperoxyd, durch Wasser ist kein hinreichender Grund zu der Annahme, daß hier kein echtes Peroxyt vorliege, denn schon mit sehr verdünnten Säuren wird, wie die weiter unten mitgeteilten Analysen zeigen, das ganze Wasserstoffsuperoxyd abgespalten. Die Leichtigkeit, mit der ein Salz hydrolytisch gespalten wird, ist eben nicht nur eine Funktion der Stärke der Base und Säure, sondern auch eine Funktion der Löslichkeitsunterschiede und Lösungsgeschwindigkeitsunterschiede des zu hydrolisierenden Salzes und des aus diesem durch die Hydrolyse entstehenden Stoffe. So besteht die Reaktion zwischen dem Zinkperoxyt und Wasser aus einer Reihe aneinander gebundener Gleichgewichtszustände:



Ist das Endprodukt  $\text{Zn(OH)}_2$  leichter löslich, als das Ausgangsmaterial  $\text{ZnO}_2$  oder ist nur seine Lösungsgeschwindigkeit eine grössere als die des Ausgangsmaterials, so wird die Zersetzung durch Wasser bald bei einem Gleichgewichtszustande angekommen sein, der, wenn die genannten Unterschiede groß sind, trotz des schwach sauren Charakters des Wasserstoffsuperoxyds sehr zugunsten des Peroxyts verschoben ist.

Darauf beruhte in letzter Linie die Möglichkeit, gewisse Peroxyte aus Wasserstoffsuperoxyd und Metalloxyd oder -hydroxyd bei Gegenwart von Wasser herzustellen.<sup>1</sup>

### 1. Bestimmungen des Zinks

mit Substanzproben, die bei 30—40° im Vakuum über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet waren.

Die Zinkbestimmungen einfach durch Glühen einer abgewogenen Substanzprobe zu bewerkstelligen, erwies sich als nicht ausführbar, weil sich das Peroxyt dabei so lebhaft zersetzte, daß Verluste durch Zerstäuben unvermeidlich waren. Auch das früher von dem einen von uns<sup>2</sup> bei der Analyse des sehr explosiven Calciumhydroxylamits benutzte Verfahren, die im Tiegel abgewogene Substanz zunächst mit Wasser hydrolytisch zu zersetzen, und dann einzudampfen und zu glühen, hatte auch nicht den gewünschten Erfolg, weil Substanzverluste durch Verspritzen infolge der heftigen Sauerstoffentwicklung nicht gänzlich zu vermeiden waren.

<sup>1</sup> z. B. das Merkuriperoxyt,  $\text{HgO}_2$ . BREDIG und v. ANTROPOFF, l. c.

<sup>2</sup> E. EBLER und E. SCHOTT, *Journ. prakt. Chem.* [2] 78 (1908), 325.



Bessere Resultate wurden erzielt durch allmähliche Zersetzung des im Tiegel abgewogenen Peroxyts mit stark verdünnter Salpetersäure und nachheriges Eindampfen und Überführen des so gebildeten Zinknitrats in Zinkoxyd durch Glühen. Um auch hierbei Verluste durch Spritzen zu vermeiden, mußten sehr geräumige Tiegel verwendet werden.

Als die sicherste Methode erwies sich immer noch die, das Peroxyt in verdünnter Schwefelsäure aufzulösen, und aus dieser Lösung das Zink in der üblichen Weise mit Soda als basisches Karbonat zu fällen und als Oxyd zu wägen.

Mehrere Zinkbestimmungen hatten folgendes Ergebnis:

1. 0.5592 g Substanz gaben 0.4146 g ZnO; dies entspricht 59.6% Zink.
2. 0.6750 g Substanz gaben 0.5014 g ZnO; dies entspricht 59.7% Zink.
3. 0.7424 g Substanz gaben 0.5690 g ZnO; dies entspricht 61.6% Zink.
4. 0.1033 g Substanz gaben 0.0787 g ZnO; dies entspricht 61.2% Zink.
5. 0.4462 g Substanz gaben 0.3424 g ZnO; dies entspricht 62.5% Zink.

$\text{ZnO}_2 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  erfordert 61.44% Zink.

Es ist hierzu zu bemerken, daß die unter 1.—3. aufgeführten Analysen durch Abdampfen mit Salpetersäure, die unter 4. und 5. durch Fällung des Zinks mit Soda und die unter 1. und 3. mit einer Substanz ausgeführt wurden, die durch Einwirkung von 1 Mol. Zinkäthyl auf einen Überschufs (3 Mol.) von Wasserstoffsuperoxyd entstanden war, während die unter 2., 4. und 5. angeführten Analysen mit zwei Substanzproben ausgeführt wurden, die durch Einwirkung von 1 Mol. Zinkäthyl auf die zur vollständigen Ausfällung des Peroxyts gerade ausreichende Menge von  $1\frac{1}{2}$  Mol. Wasserstoffsuperoxyd entstanden waren.

Die Abweichungen der gefundenen Zinkmengen von denen, die ein Peroxyt der Zusammensetzung  $\text{ZnO}_2 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  erfordert, sind keine großen, namentlich, wenn man bedenkt, daß es sich um eine amorphe, nicht umkristallisierbare Substanz handelt, die sich wegen ihrer Zersetzlichkeit bei höherer Temperatur nicht scharf trocknen läßt.

## 2. Bestimmung des Peroxytsauerstoffs.

Die im Vakuum über Schwefelsäure bei 30—40° bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Substanz wurde in möglichst verdünnter<sup>1</sup> Schwefelsäure unter Vermeidung von Temperaturerhöhung aufgelöst, und mit ca.  $\frac{1}{10}$ -norm. Kaliumpermanganatlösung in Gegenwart eines grossen Überschusses an Schwefelsäure<sup>2</sup> bis zur bleibenden Rotfärbung titriert. Die Bestimmungen hatten folgendes Ergebnis: (Titer der Permanganatlösung: 18.0 ccm der Lösung entsprachen = 20.0 ccm  $\frac{1}{10}$ -norm.  $\text{KMnO}_4$ -Lösung).

1. 0.2171 g Substanz verbrauchten 31.3 ccm der  $\text{KMnO}_4$ -Lösung; dies entspricht 12.8% Peroxytsauerstoff.

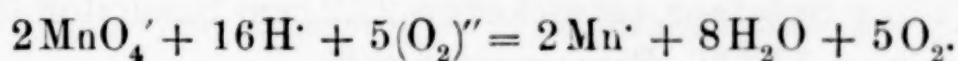
2. 0.1245 g Substanz verbrauchten 18.05 ccm der  $\text{KMnO}_4$ -Lösung; dies entspricht 12.9% Peroxytsauerstoff.

3. 0.2100 g Substanz verbrauchten 29.9 ccm der  $\text{KMnO}_4$ -Lösung; dies entspricht 12.7% Peroxytsauerstoff.

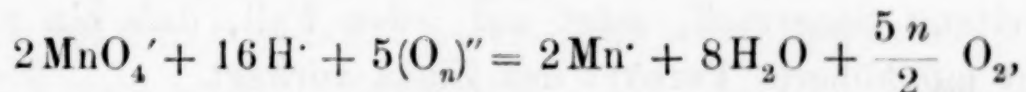
4. 0.1373 g Substanz verbrauchten 19.5 ccm der  $\text{KMnO}_4$ -Lösung; dies entspricht 12.6% Peroxytsauerstoff.

$\text{ZnO}_2 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  erfordert 15.03% Peroxytsauerstoff.

Für die Berechnung der Titrationsergebnisse wurde, wie es für Wasserstoffsuperoxydtitrationen zutrifft, angenommen, dass 1 l  $\frac{1}{10}$ -norm. Permanganatlösung,  $\frac{1}{10}$  Grammäquivalent (= 0.8 g) Peroxytsauerstoff<sup>3</sup> entspricht, gemäss des Reaktionsschemas:



Es ist aber der Fall denkbar, dass höhere Peroxyte als  $\text{ZnO}_2$  vorliegen,<sup>4</sup> und da diese im Sinne dem Reaktionsschema:



alle denselben Permanganatverbrauch ergeben, wie das normale Wasserstoffsuperoxydanion  $(\text{O}_2)''$ , schien uns eine Kontrolle der titri-

<sup>1</sup> Weil beim Auflösen in konzentrierterer Schwefelsäure, namentlich wenn Erwärmung statt hat, immer etwas Gasentwicklung eintritt, was einen geringen Verlust an Peroxytsauerstoff bedeutet.

<sup>2</sup> Etwa 200 ccm  $\frac{1}{1}$ -norm. Schwefelsäure, weil mit weniger der Umschlag unscharf ist, und sich bisweilen braune Manganoxye abscheiden.

<sup>3</sup> Unter „Peroxytsauerstoff“ verstehen wir die Sauerstoffmenge, die mehr vorhanden ist, als einem normalen Oxyd entspricht; also z. B. bei  $\text{ZnO}_2 = 1\text{O}$ .

<sup>4</sup> Vgl. hierzu A. BACH, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **33** (1900), 1506 u. 3111 und **35** (1902), 158.



metrischen Ergebnisse, durch Messung des bei der Zersetzung mit Permanganat freiwerdenden Sauerstoffs notwendig. Im Falle eines normalen Peroxyts entspricht dann gemäß obiger Gleichung und unter Berücksichtigung unserer Definition des „Peroxytsauerstoffs“ 1 Mol. (= 24393 ccm bei 0° und 760 mm<sup>1</sup>) „entwickelter“ Sauerstoff,  $\frac{1}{2}$  Mol. (16 g) „Peroxytsauerstoff“.

Diese Bestimmungen wurden in der Weise ausgeführt, daß eine abgewogene, über Schwefelsäure im Vakuum bei 30—40° bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Substanzprobe in den äußeren Raum eines LUNGESchen Zersetzungsfläschchens gebracht wurde, in dessen inneren Raum sich der Überschuß schwefelsaurer Permanganatlösung befand. Das Gefäß wurde in der üblichen Weise mit einer mit Quecksilber beschickten Gasmefsröhre verbunden, und der sich nach dem Vereinigen der Peroxytaufschlämmung mit der sauren Permanganatlösung entwickelte Sauerstoff unter den üblichen Vorsichtsmaßnahmen gemessen.

Die Bestimmungen hatten folgendes Ergebnis:

1. 0.0503 g Substanz entwickelten 9.7 ccm Sauerstoff ( $t = 21^\circ$ ,  $p = 758.2$  mm) = 12.0% Peroxytsauerstoff.

2. 0.0903 g Substanz entwickelten 18.0 ccm Sauerstoff ( $t = 19.5^\circ$ ,  $p = 757.5$  mm) = 13.0% Peroxytsauerstoff.

3. 0.1212 g Substanz entwickelt 22.35 ccm Sauerstoff ( $t = 19.5^\circ$ ,  $p = 757.0$  mm) = 12.0% Peroxytsauerstoff.

4. 0.1240 g Substanz entwickelten 22.2 ccm Sauerstoff ( $t = 21.5^\circ$ ,  $p = 757.5$  mm) = 11.5% Peroxytsauerstoff.

$\text{ZnO}_2 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  erfordert 15.03% Peroxytsauerstoff.

Dieses Übereinstimmen des Permanganatverbrauches mit dem „entwickelten“ Sauerstoff, zeigt auf jeden Fall, daß ein normales und nicht ein höheres Peroxyt des Zinks vorliegt.

### 3. Bestimmung des Wasserstoffs.

Der Nachweis der An- oder Abwesenheit des Wasserstoffs ist bei einer Substanz wie der vorliegenden, die sich weder durch Umkristallisation reinigen, noch scharf trocknen läßt, die aus einem unter Wasserbildung so leicht sich zersetzenden Körper wie Wasserstoffsuperoxyd, bei Gegenwart von Äther, einem recht hygroskopischen Stoffe, entsteht, nicht leicht einwandfrei zu führen.

Die Substanz enthält stets etwas Wasser, ergibt aber Wasserstoffgehalte, die unter 1% liegen. Eine frisch dargestellte Substanz-

<sup>1</sup> DANIEL BERTHELOT, *Z. f. Elektrochem.* 10 (1904), 621.

probe enthielt, nachdem sie innerhalb 12 Stunden bei 30—40° im Vakuum über Schwefelsäure ihr Gewicht nicht mehr änderte, noch 0.8% Wasserstoff.

Die Bestimmungen wurden in der Weise ausgeführt, daß die abgewogene Substanz in einer kurzen Verbrennungsröhre im Schiffchen in einem trockenen Luftstrom bis zur völligen Zersetzung erhitzt und das hierbei entweichende Wasser in einem gewogenen Chlorcalciumrohr aufgefangen wurde. Derartige Bestimmungen hatten folgendes Ergebnis:

1. 0.2212 g Substanz gaben 0.0164 g H<sub>2</sub>O; d. i. 7.4% H<sub>2</sub>O bzw. 0.8% H.

2. 0.3237 g Substanz gaben 0.0259 g H<sub>2</sub>O; d. i. 8.0% H<sub>2</sub>O bzw. 0.9% H.

ZnO<sub>2</sub>· $\frac{1}{2}$  H<sub>2</sub>O erfordert 8.47% H<sub>2</sub>O bzw. 0.95% H.

Gelegentlich dieser Bestimmungen beobachteten wir, daß Wasser fortging, bevor noch die eigentliche Zersetzung des Peroxyts stattgefunden hatte. Die Vermutung aber, daß man auf diese Weise das gesamte Wasser entfernen und ein völlig wasserfreies Oxyd darstellen können, bestätigte sich nicht, denn es läßt sich zeigen, daß bei dieser Art des Trocknens einerseits nur ein kleiner Teil des gesamten Wassers entweicht und andererseits eine geringe Zersetzung unter Abgabe von Sauerstoff statt hat. Zur Bestimmung der letzteren führten wir die erwähnte Trockenmethode im Kohlensäurestrom aus und fingen den Sauerstoff über Kalilauge auf. Es wurde dabei so stark und so lange erhitzt, als noch Wasser wegging, wobei aber die eigentliche Zersetzung der Substanz vermieden werden mußte, was durchaus nicht in allen Fällen gelang:

1. 0.5014 g Substanz gaben 1.85 ccm Sauerstoff ( $t = 20.5^\circ$ ,  $p = 755.8$  mm) = 0.5% Sauerstoff.

2. 0.6024 g Substanz gaben 1.90 ccm Sauerstoff ( $t = 20.5^\circ$ ,  $p = 755.8$  mm) = 0.4% Sauerstoff.

Man sieht hieraus, daß nur wenig Sauerstoff entweicht. Da bei der Zersetzung der Substanz auch Wasserstoffsuperoxyd entweichen könnte, das von der Kalilauge zurückgehalten wird, schickten wir die bei dieser teilweisen und bei der vollständigen Zersetzung der Substanz entstehenden dampfförmigen Produkte durch eine mit Schwefelsäure versetzte Titansäurelösung, und konnten an dem Ausbleiben jeglicher Färbung feststellen, daß kein Wasserstoffsuperoxyd entweicht.



Wir sehen hierin einen hinreichenden Grund zu der Annahme, daß keine „Molekularverbindung“ mit Wasserstoffsuperoxyd vorliegt.

Die bei dieser teilweisen Zersetzung entweichende Menge Wasser ist gering; sie wurde durch Auffangen in Chlorcalcium bestimmt.

1. 0.5197 g Substanz gaben 0.0047 g  $H_2O$ , d. i. 0.9%  $H_2O$  bzw. 0.1% H.

2. 0.4158 g Substanz gaben 0.0054 g  $H_2O$ , d. i. 1.3%  $H_2O$  bzw. 0.15% H.

Aus Substanzproben, die auf diese Weise vorgetrocknet waren, wurde nun das gesamte noch darin enthaltene Wasser ausgetrieben:

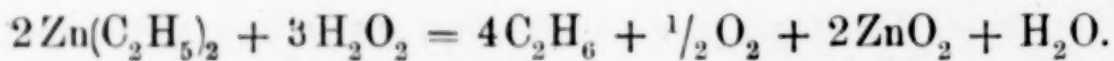
1. 0.6034 g Substanz gaben 0.0409 g  $H_2O$ , d. i. 6.8%  $H_2O$  bzw. 0.76% H.

2. 0.2153 g Substanz gaben 0.0144 g  $H_2O$ , d. i. 6.7%  $H_2O$  bzw. 0.75% H.

Addiert man die Mittel dieser beiden getrennten Bestimmungen, so erhält man 7.8%  $H_2O$  und 0.9% H, Zahlen, die wie voraus-  
zusehen, mit den früher auf direktem Wege gefundenen und mit denen für das Oxyd  $ZnO_2 \cdot \frac{1}{2} H_2O$  berechneten Werten übereinstimmen.

Danach scheint es uns erwiesen, daß die Substanz das mit  $\frac{1}{2}$  Mol. Wasser verbundene normale Zinksalz des Wasserstoffsuperoxyds ist,  $Zn \begin{smallmatrix} O \\ ||| \\ O \end{smallmatrix} \cdot \frac{1}{2} H_2O$ .

Diese Annahme steht auch im besten Einklang mit der eingangs erwähnten Tatsache, daß bei der Synthese des Stoffes auf 2 Mol. Zinkäthyl 3 Mol. Wasserstoffsuperoxyd verbraucht werden, wobei allerdings die Annahme Voraussetzung ist, daß das in dem Körper formelgemäÙ enthaltene Wasser aus dem Wasserstoffsuperoxyd stammt:



Es ist aber andererseits nicht ausgeschlossen, daß das aus wässeriger Lösung mit Äther ausgeschüttelte Wasserstoffsuperoxyd im Äther in hydratisierter Form enthalten ist; ist es doch nach den Untersuchungen von CALVERT<sup>1</sup> wahrscheinlich, daß auch in wässe-

<sup>1</sup> Zeitschr. phys. Chem. 38 (1901), 513.

riger Lösung die Anionen des Wasserstoffsuperoxyds hydratisiert sind. Dieser Punkt bedarf noch der weiteren Untersuchung, insbesondere durch die Analyse der Gase, die bei der Synthese des Körpers entstehen, durch Synthese mittels Wasserstoffsuperoxydlösungen, die aus 100%igem Wasserstoffsuperoxyd bereitet sind, und durch das quantitative Studium der Reaktion zwischen Zinkamin und Wasserstoffsuperoxyd.

Diese Untersuchungen, ebenso wie analoge Versuche zur Herstellung anderer Metallperoxyte sind in Angriff genommen.

*Heidelberg, Chemisches Laboratorium der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 15. April 1911.

---



## Über Ammoniumcarnallit.

Von

WILHELM BILTZ und E. MARCUS.

Mit 4 Figuren im Text.

Bei einer Untersuchung über das Vorkommen von Ammoniak in den Kalisalzlagern<sup>1</sup> war es uns aufgefallen, daß der Ammoniakgehalt ziemlich streng dem Carnallitgehalt des Lagers folgt, ebenso, wie nach einer früheren Untersuchung von BOEKE<sup>2</sup> das Bromvorkommen Hand in Hand mit dem Carnallitvorkommen geht. Wie man in betreff des Broms geschlossen hatte, es müsse als Bromcarnallit,  $\text{KMgBr}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , isomorph dem gewöhnlichen Carnallit beigemischt vorliegen, so war hier für das Ammonium das entsprechende zu folgern, daß es also in Form von Ammoniumcarnallit,  $(\text{NH}_4)\text{MgCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , einen isomorphen Begleiter des Kaliumcarnallits bilde. Es war demnach wünschenswert, die Bildungsbedingungen und die Mischbarkeit des Ammoniumcarnallits zu verfolgen und seine Existenzgrenzen gegenüber Lösungen von Kaliumchlorid, Ammoniumchlorid und Magnesiumchlorid festzulegen.

Die Aufgabe umfaßte die Systeme: 1.  $\text{KCl} | \text{MgCl}_2$ , 2.  $\text{NH}_4\text{Cl} | \text{MgCl}_2$ , 3.  $\text{KCl} | \text{NH}_4\text{Cl}$  und 4. das System  $\text{KMgCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} | (\text{NH}_4)\text{MgCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ . Von diesen ist das System 1. bekanntlich durch VAN'T HOFF und MEYERHOFFER<sup>3</sup> festgelegt; System 3. ist von FOCK<sup>4</sup> gemessen worden. Messungen über das System  $\text{NH}_4\text{Cl} | \text{MgCl}_2$  lagen nicht vor und ebensowenig solche über die Mischbarkeit von Kaliumcarnallit und Ammoniumcarnallit.

Über die Darstellung des Ammoniumcarnallits, die zuerst FOURCROY,<sup>5</sup> später HAUTZ<sup>6</sup> gelungen war, berichtet v. HAUER<sup>7</sup>, man

<sup>1</sup> *Z. anorg. Chem.* **62** (1909), 183.

<sup>2</sup> *Z. f. Krystallographie* **45** (1908), 346.

<sup>3</sup> *Sitzungsber. d. Kgl. pr. Akad. d. Wiss.* **1897**, 487.

<sup>4</sup> *Z. f. Krystallographie* **28** (1897), 351.

<sup>5</sup> *Gmelins Handb.*, 5. Aufl., II. Bd., S. 226.

<sup>6</sup> *Ann.* **56** (1848), 280.

<sup>7</sup> *Journ. prakt. Chem.* **63** (1854), 435.

solle äquivalente Mengen von Salmiak und Magnesiumchloridlösungen mischen und zur Kristallisation eindampfen. Das Salz löse sich unverändert und liefse sich daher durch Umkristallisieren reinigen. Dies weicht von dem, was man über Kaliumcarnallit weiß, auffällig ab und gilt, wie vorgreifend bemerkt sei, auch nur dann, wenn man bei höherer Temperatur arbeitet. Kristallographisch wurde das Doppelsalz von MARIGNAC<sup>1</sup> genau untersucht. Es ist rhombisch, pseudotetragonal; der Winkel zwischen den beiden Prismenflächen beträgt  $91^{\circ}40'$ . Sehr selten finden sich auch ein vorderes Pinakoid und zwei Pyramiden. Herr W. BRUHNS, Professor an der hiesigen Bergakademie, war so liebenswürdig, unsere Präparate zu prüfen und fand sie als durchaus den Angaben von MARIGNAC entsprechend. Nahezu senkrecht zur Prismenfläche konnte der Austritt einer optischen Achse beobachtet werden.

Der Ammoniumchlorcarnallit ist somit kristallographisch eng mit dem Kaliumbromcarnallit<sup>2</sup>, dem Kaliumjodcarnallit,<sup>3</sup> dem Ammoniumbromcarnallit<sup>3</sup> und dem Ammoniumjodcarnallit<sup>3</sup> verwandt, aber, wie diese, leicht zu unterscheiden von dem rhombisch pseudohexagonalen gewöhnlichen Kaliumchlorcarnallit.

### I. Das $\text{KCl} \mid \text{MgCl}_2$ -Diagramm.

Dieses Diagramm bedarf in der meist benutzten Darstellung einer kleinen Zahlenkorrektur. Die Löslichkeit des Magnesiumchlorids bei  $25^{\circ}$  war von LÖWENHERZ<sup>4</sup> zu 108 Mole auf 1000 Mole Wasser angegeben worden. Diese Zahl hat VAN'T HOFF bei der Zeichnung des Diagramms adoptiert,<sup>5</sup> obwohl von ihm selbst und MEYERHOFFER<sup>6</sup> für  $0^{\circ}$  100 Mole, für  $22^{\circ}$  104.2 Mole und für  $62^{\circ}$  115.7 Mole gefunden und die älteren Daten als zu hoch bezeichnet worden waren. Interpoliert für  $25^{\circ}$  folgt aus den VAN'T HOFF - MEYERHOFFERschen Zahlen der Wert von ca. 104.4 Mole

<sup>1</sup> *Ann. des Mines* [5] **12** (1857), 1.

<sup>2</sup> DE SCHULTEN, *Bull. Soc. Chim.* [3] **17** (1897), 167. — BOEKE, *Centrbl. f. Min.* **1908**, 710.

<sup>3</sup> DE SCHULTEN, *Bull. Soc. Chim.* [3] **23** (1900), 158.

<sup>4</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* **13** (1894), 479.

<sup>5</sup> *Ozeanische Salzablagerungen I*, S. 14 u. 17 (1905). Von da aus hat die fragliche Zahl große Verbreitung gefunden. Vgl. z. B. Deutschlands Kalibergbau, Festschrift 1907, daselbst: Die Chemie und Industrie der Kalisalze, S. 55.

<sup>6</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* **27** (1898), 89.



Wir fanden in bester Übereinstimmung damit 104.5 Mole<sup>1</sup>. Die Zahl 108 ist also zweifellos zu hoch und korrespondiert auch ganz und gar nicht mit den andern von uns für 3.5 und 50° gefundenen Löslichkeiten.

## II. Das $\text{NH}_4\text{Cl} \mid \text{MgCl}_2$ - Diagramm.

Zur Bestimmung der einfachen Löslichkeit liefs man, wie üblich, im verschlossenen 100—200 ccm Erlenmeyerkolben Wasser mit überschüssigem Bodenkörper rotieren, bis der Chlorgehalt konstant war. Der Chlorgehalt wurde je zweimal durch Titration nach VOLHARD bestimmt unter Verwendung des von ROTHMUND<sup>2</sup> empfohlenen Kunstgriffes, das ausgeschiedene Chlorsilber durch Schütteln mit Äther dichter zu machen. Die Temperaturen betrugen 3.5, 25 und 50°. Die beiden letzten Temperaturen wurden in gewohnter Weise in einem Thermostaten konstant erhalten; bei 50° wurde der Thermostat lose bedeckt gehalten, was sehr wirksam die Verdunstung des Wassers einschränkte. Die Temperatur von 3.5° liefs sich mit einem Fehler von  $\pm 0.1^\circ$  bequem herstellen, indem man sehr stark fließendes, winterliches Leitungswasser, das aus einem zugefrorenen Teiche stammte, durch den Thermostaten strömen liefs. Zum Abpipettieren der Proben bedienten wir uns der VAN'T HOFF'schen Hahnpipette mit Watteabschlußrohr. Die Lösungen wurden stets gewogen, nicht gemessen.

Bei der Bestimmung der an zwei Bodenkörpern gesättigten Lösungen verfuhr man so, daß in die gesättigte, überschüssige Bodenkörper enthaltende Lösung einer Komponente fertiger Ammoniumcarnallit sukzessive eingetragen wurde, bis die Zusammensetzung der Lösung sich nicht mehr änderte. Der Punkt  $\text{NH}_4\text{Cl} \mid (\text{NH}_4)\text{MgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  kontrolliert sich kristallographisch bequem durch das Auftreten der anisotropen Phase neben der ursprünglichen, isotropen. Es ist wünschenswert, die jeweilig abpipettierte Lösung zur Prüfung auf Erreichung des Endzustandes nicht nur auf Chlor hin zu analysieren, sondern ziemlich vollständig, weil der Chlorgehalt keine sehr charakteristischen Änderungen durchmacht, wohl aber der  $\text{NH}_4$ - und Mg-Gehalt. Der Ammoniumgehalt ergab sich durch Destillation und Auffangen in  $\frac{1}{10}$ -norm. HCl in gewöhnlicher Weise. Das Magnesium wurde als Ammoniummagnesiumphosphat gefällt,

<sup>1</sup> Hier, wie im folgenden an Kahlbaumschen Präparaten.

<sup>2</sup> Z. anorg. Chem. 63 (1909), 330.

der Niederschlag in Salzsäure gelöst und unter Zugabe eines Tropfens Natriumphosphatlösung nochmals mit Ammoniak gefällt. Die Auswage erfolgte, wie üblich.

Die Aufsuchung der Punkte bei 3.5 und 50° wurde durch die Kenntnis der Lösungen bei 25° erleichtert, die es gestattet, diese Lösungen von vornherein auf die etwa zu erwartenden Konzentrationen einzustellen und dann erst Bodenkörper zuzufügen.

Zur Kontrolle des  $\text{NH}_4\text{Cl} \mid (\text{NH}_4)\text{MgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -Punktes bei 25° liefs man eine nach der Arbeitsvorschrift von v. HAUER aus äquivalenten Mengen Ammoniumchlorid und Magnesiumchlorid zusammengesetzte Lösung bei 25° verdunsten. Es schieden sich dabei im Gegensatz zu der nach v. HAUERs Angaben gehegten Erwartung zunächst isotrope Ammoniumchloridkristalle ab. Das Eindunsten wurde unter sukzessiver Entfernung des auskristallisierenden Salmiaks fortgesetzt, bis doppelbrechende Kristalle erschienen und so dann die Lösung analysiert.

Tabelle 1.

Sättigung an Magnesiumchloridhexahydrat.

$t^\circ$	Mole $\text{MgCl}_2$ auf 1000 Mole $\text{H}_2\text{O}$		g $\text{MgCl}_2$ auf 100 g $\text{H}_2\text{O}$ hier gef.
	nach VAN'T HOFF interpoliert	hier gef.	
3.5	ca. 100.1	99.6	52.65
25	„ 104.4	104.5	55.26
50	„ 110.5	110.6	58.66

Sättigung an Ammoniumchlorid.

$t^\circ$	Mole $\text{NH}_4\text{Cl}$ auf 1000 Mole $\text{H}_2\text{O}$		g $\text{MgCl}_2$ auf 100 g $\text{H}_2\text{O}$ hier gef.
	nach MULDER <sup>1</sup>	hier gef.	
3.5	104 <sup>2</sup>	105.2	31.25
25	130.5 <sup>2</sup>	129.7 <sup>3</sup>	38.5 <sup>3</sup>
50	170	167	49.6

Sättigung an Ammoniumchlorid und Ammoniumcarnallit.

Für die drei Temperaturen sind jedesmal mindestens zwei Analysenergebnisse angeführt; das zweite, wie es erhalten wurde nach

<sup>1</sup> Vgl. ABEGGS Handbuch III, 3, S. 255 (1907).

<sup>2</sup> Interpoliert.

<sup>3</sup> Aus der ungesättigten und aus der übersättigten Lösung mit völlig gleichem Ergebnis bestimmt.



weiterem Zusatz von Ammoniumcarnallit zu der eingestellten Lösung und weiterem Schütteln im Thermostaten.

a) bei 3.5°.

	I %	II %		Aus dem Mittel ber. % Mole pro 1000 Mole H <sub>2</sub> O	
Cl	19.85	19.89	NH <sub>4</sub> Cl	5.93	27.5
NH <sub>4</sub>	2.01	1.99	MgCl <sub>2</sub>	21.41	55.7
			H <sub>2</sub> O	72.66	—

b) bei 25°.

	Lösg. von d. Lös- lichkeitsversuchen		Lösung. v. d. Kri- stallisationsvers.		Aus dem Mittel von II und III berechnet % Mole pro 1000 Mole H <sub>2</sub> O	
	I %	II %	III %		%	
Cl	21.31	21.33	21.20	NH <sub>4</sub> Cl	8.78	42.1
NH <sub>4</sub>	3.09	3.05	2.87	MgCl <sub>2</sub>	20.95	56.4
Mg	5.39	5.34	5.37	H <sub>2</sub> O	70.27	—

c) bei 50°.

	I %	II %		Aus dem Mittel ber. % Mole pro 1000 Mole H <sub>2</sub> O	
Cl	23.80	23.76	NH <sub>4</sub> Cl	12.46	62.9
NH <sub>4</sub>	4.21	4.20	MgCl <sub>2</sub>	20.84	59.1
			H <sub>2</sub> O	66.70	—

Sättigung an Magnesiumchloridhexahydrat und Ammoniumcarnallit.

a) bei 3.5°.

	I %	II %		Aus dem Mittel ber. % Mole pro 1000 Mole H <sub>2</sub> O	
Cl	25.72	25.68	NH <sub>4</sub> Cl	0.09	0.5
NH <sub>4</sub>	0.03	0.03	MgCl <sub>2</sub>	34.43	99.5
			H <sub>2</sub> O	65.48	—

b) bei 25°.

	I %	II %		Aus dem Mittel ber. % Mole pro 1000 Mole H <sub>2</sub> O	
Cl	26.40	26.45	NH <sub>4</sub> Cl	0.09	0.5
NH <sub>4</sub>	0.03	0.03	MgCl <sub>2</sub>	35.41	103.8
			H <sub>2</sub> O	64.50	—

c) bei 50°.

	I %	II %		Aus dem Mittel ber. %	Mole pro 1000 Mole H <sub>2</sub> O
Cl	27.62	27.55	NH <sub>4</sub> Cl	0.15	0.8
NH <sub>4</sub>	0.05	0.04	MgCl <sub>2</sub>	36.92	111.2
			H <sub>2</sub> O	62.93	—

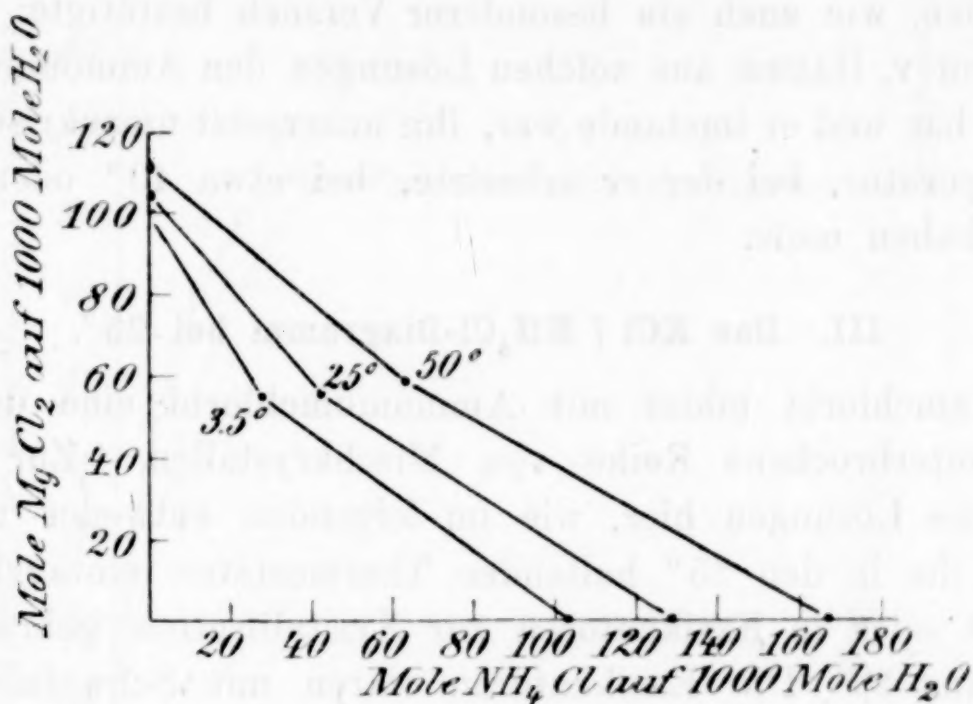


Fig. 1.

Die Figur 1 weist merkliche Unterschiede gegenüber dem Kaliumchlorcarnallit- und dem Kaliumbromcarnallitdiagramm auf. Zunächst liegt der Sättigungspunkt  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \mid (\text{NH}_4)\text{MgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  viel näher an der  $\text{MgCl}_2$ -Achse, als der entsprechende Punkt beim Kaliumchlorcarnallit, so daß er im Diagramm kaum gesondert zu erkennen ist; die Verhältnisse gleichen in dieser Hinsicht hier mehr denen beim Kaliumbromcarnallit. Beiden gegenüber aber ist für den Ammoniumcarnallit der Unterschied charakteristisch, daß der Sättigungspunkt  $\text{NH}_4\text{Cl} \mid (\text{NH}_4)\text{MgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  viel weniger weit von der  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Achse liegt, als bei jenen. Für die Temperaturen 3.5 und 25° trifft zwar die den Koordinatenachsenwinkel halbierende Grade noch auf die Lösungslinie von Ammoniumchlorid. Bei diesen Temperaturen ist also eine Synthese aus dem Äquivalentgemisch der Komponenten ebensowenig möglich, wie bei den übrigen Carnalliten. Demzufolge zerfällt auch Ammoniumcarnallit bei Zimmertemperatur, wenn man ihn mit etwas Wasser befeuchtet, ebenso wie Kaliumcarnallit, und man kann unter dem Mikroskop den hübschen Anblick haben, wie aus den langgestreckten pseudotetragonalen Kristallen



die charakteristischen „tannenbaumähnlichen“ regulären Kristallskelette des Ammoniumchlorids herauswachsen. Aber das Gebiet des Ammoniumcarnallits wird beim Kristallisationsversuch mit den Äquivalentlösungen viel schneller erreicht, als beim gewöhnlichen Carnallit und beim Bromcarnallit. Bei 50° trifft die Winkelhalbierende auf die Lösungslinie des Ammoniumcarnallits. Hier muß sich also aus der Äquivalentlösung primär der Ammoniumcarnallit ausscheiden, wie auch ein besonderer Versuch bestätigte. Es folgt, daß, wenn v. HAUER aus solchen Lösungen den Ammoniumcarnallit erhalten hat und er imstande war, ihn unzersetzt umzukristallisieren, die Temperatur, bei der er arbeitete, bei etwa 40° oder darüber gelegen haben muß.

### III. Das $\text{KCl} \mid \text{NH}_4\text{Cl}$ -Diagramm bei 25°.

Kaliumchlorid bildet mit Ammoniumchlorid eine durch eine Lücke unterbrochene Reihe von Mischkrystallen. Zur Messung wurden die Lösungen hier, wie im folgenden entweder in offenen Schalen, die in den 25° haltenden Thermostaten eintauchten, eingedunstet oder in Exsikkatoren zur Kristallisation gebracht (Versuch 5 und 8). Die Exsikkatoren waren mit Schwefelsäure und Bimsstein beschickt — die Schwefelsäure wurde täglich erneuert — und mit einem Deckel mit Tubus verschlossen, von dem aus sie auf 15—18 mm evakuiert wurden. Sie tauchten bis über den Deckel in das Thermostatenwasser ein. Hatte sich in den eingesetzten Schalen eine hinreichende Kristallmenge gebildet, so wurde sie abgesaugt, ausgedrückt und eventuell kristallographisch geprüft. Zur „Feineinstellung“ des Gleichgewichtes pulverte man die Kristalle ziemlich fein, brachte sie wieder mit der abgesaugten Mutterlauge zusammen und liefs das Ganze, wie bei den Löslichkeitsbestimmungen, längere Zeit, meist über Nacht, im Thermostaten rotieren. Bisweilen führte man noch eine Konstanzprüfung der Lösung mit Hilfe der Chlor- oder Ammoniaktitration aus.

Zur Analyse des Endzustandes wurde das Ammonium titrimetrisch und das Kalium als  $\text{K}_2\text{SO}_4$  bestimmt. Zu dem Zwecke wurde die Lösung, wie früher, abpipettiert; das Kristallpulver wurde scharf abgesaugt, auf dem Saugtrichter nach Möglichkeit ausgedrückt und schnell mit wenig Wasser gewaschen; von den nicht hygroskopischen Salzen konnte so die anhaftende Mutterlauge hinreichend entfernt werden, ohne daß erhebliche Verluste an Substanz zu befürchten waren. Bei hygroskopischen Salzen und dort, wo es auf

die Berücksichtigung anhaftender oder eingeschlossener Mutterlauge sehr ankam, mußte anders verfahren werden.

Das  $\text{KCl} \mid \text{NH}_4\text{Cl}$ -Kristallpulver wurde 2—3 Stunden bei  $100^\circ$  getrocknet, wobei zwar Gewichtskonstanz, aber nicht immer vollständige Entfernung des Wassers erreicht wurde. Die Analysenergebnisse sind infolgedessen auf  $100\%$  umgerechnet worden (vgl.

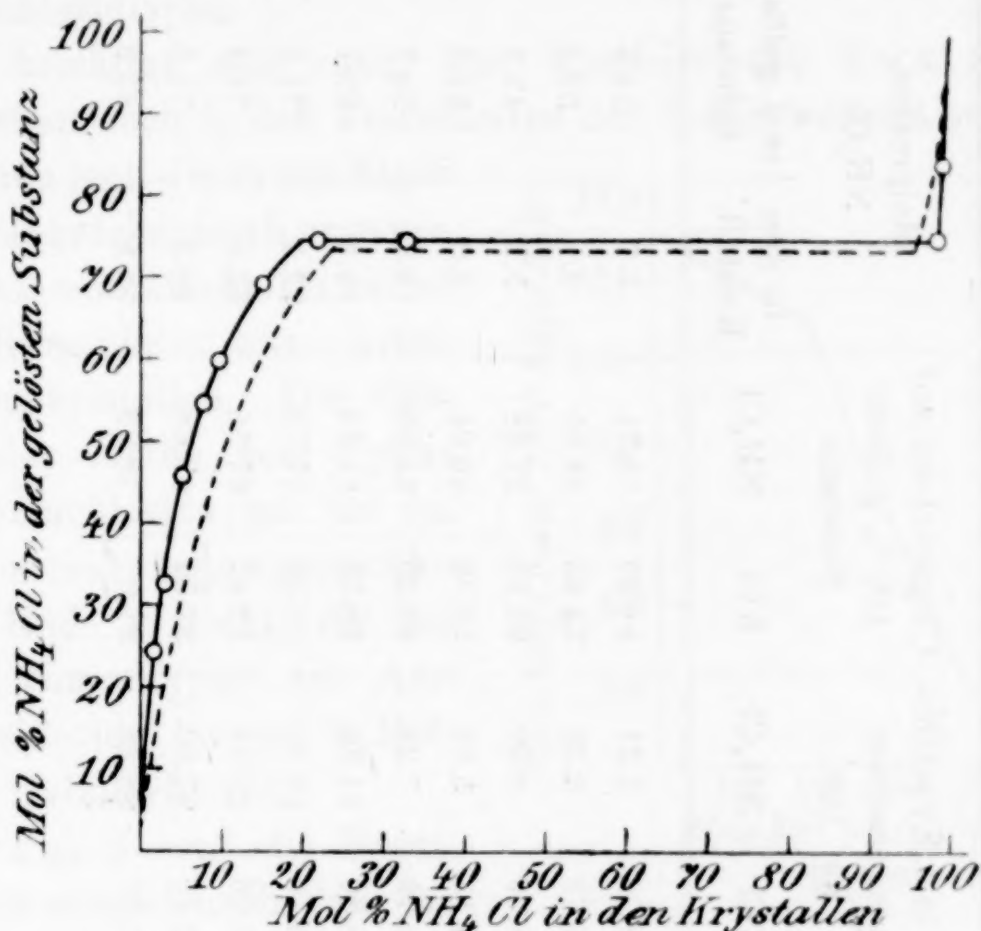


Fig. 2.

Spalte 3 der Tabelle 2). Ebenso wurden die Analysenzahlen aus der Lösung auf  $100\%$  gelöste Substanz umgerechnet.

Die Endergebnisse wurden einmal in Molprozenten  $\text{NH}_4\text{Cl}$ <sup>1</sup> ausgedrückt; ein zweites Mal in gelösten Molen  $\text{KCl}$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  auf 1000 Mole Wasser.

Das nach den Molprozenten der Tabelle gezeichnete Diagramm weist eine Mischungslücke zwischen ca. 20—98 Molprozent in den Kristallen auf.

Die kristallographische Prüfung bestätigte das Ergebnis. Versuch Nr. 3, 4 und 6 lieferten würfelförmige Kristalle, vielfach mit abgerundeten Ecken. Bei Nr. 6 war im Innern der Würfel eine

<sup>1</sup> Molprozent  $\text{NH}_4\text{Cl}$  = dem mit 100 multiplizierten Quotienten aus den gefundenen Molen  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und der Summe der gefundenen Mole  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{KCl}$ .



Tabelle 2.

KCl  $\parallel$   $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

Nr.	% in den Kristallen		% in der Lösung		% in d. Kristallen umgerechnet auf 100		Umgerechnet auf 100 % gelöste Substanz		Molprozent $\text{NH}_4\text{Cl}$  in den Kristall.  in d. gelöst. Substanz		Gelöste Mole auf 1000 Mole $\text{H}_2\text{O}$	
	KCl	$\text{NH}_4\text{Cl}$	KCl	$\text{NH}_4\text{Cl}$	KCl	$\text{NH}_4\text{Cl}$	KCl	$\text{NH}_4\text{Cl}$	in den Kristall.	in d. gelöst. Substanz	KCl	$\text{NH}_4\text{Cl}$
1	98.51	1.21	22.29	5.13	98.79	1.21	81.29	18.71	1.7	24.3	74.2	23.8
2	97.66	2.22	20.40	7.00	97.78	2.22	74.45	25.55	3.1	32.4	67.9	32.5
3	96.00	4.00	18.04	11.00	96.00	4.00	62.12	37.88	5.5	45.9	61.4	52.2
4	93.81	5.87	16.11	13.73	94.11	5.89	53.99	46.01	8.0	54.3	55.5	65.9
5	92.58	7.23	14.53	15.46	92.76	7.24	48.45	51.55	9.8	59.7	50.2	74.4
6	88.52	11.16	12.16	19.54	88.80	11.20	38.36	61.64	14.9	69.1	43.0	96.3
7	82.85	16.85	10.49	22.04	83.10	16.90	32.25	67.75	22.1	74.5	37.6 <sup>1</sup>	110.0 <sup>2</sup>
8	73.00	25.70	10.40	21.68	73.96	26.04	32.42	67.58	32.9	74.4	37.0 <sup>1</sup>	107.5 <sup>2</sup>
9	2.37	96.53	10.48	21.95	2.40	97.60	32.32	67.68	98.3	74.5	37.5 <sup>1</sup>	109.4 <sup>2</sup>
10	1.71	97.56	6.48	24.30	1.72	98.28	21.05	78.95	98.8	83.9	22.6	118.2

<sup>1</sup> Mittel: 37.4.<sup>2</sup> Mittel: 109.

milchige Trübung wahrnehmbar, die sich mikroskopisch als aus Einschlüssen herrührend erwies; diese Kristalle zeigten eine unregelmäßig verteilte, anomale Doppelbrechung. Bei Nr. 7 und 9 waren deutlich zwei Kristallarten nebeneinander zu unterscheiden: die isotropen Würfel vom Kaliumchloridtypus und die Krystallskelette vom Ammoniumchloridtypus. Nr. 10 schliesslich zeigte nur den Ammoniumchloridtypus.

Es bestätigt sich somit das Ergebnis von FOCK in grossen Zügen, wenn auch in den Einzelheiten der Zahlenwerte Abweichungen vorkommen (vgl. die in der Figur gestrichelt gezeichnete Kurve von FOCK): Ammoniumchlorid bildet mit Kaliumchlorid zwei Arten von Mischkristallen. Die Sättigung der ersten vom Typus des Kaliumchlorids hat bei ca. 20 Molprozent Ammoniumchlorid ihr Ende erreicht, die der zweiten vom Typus des Ammoniumchlorids bei ca. 2 Molprozent Kaliumchlorid.

In Fig. 3 sind die Resultate noch einmal nach dem für die Carnallite verwendeten.

VAN'T HOFFSchen Schema dargestellt. Entsprechend dem nur einmaligen Vorkommen einer mit zwei Bodenkörpern (den beiden gesättigten Mischkristallen) koexistierenden Lösung haben wir hier nur einen ausgezeichneten Punkt bei 37.4 Mole KCl und 109 Mole  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

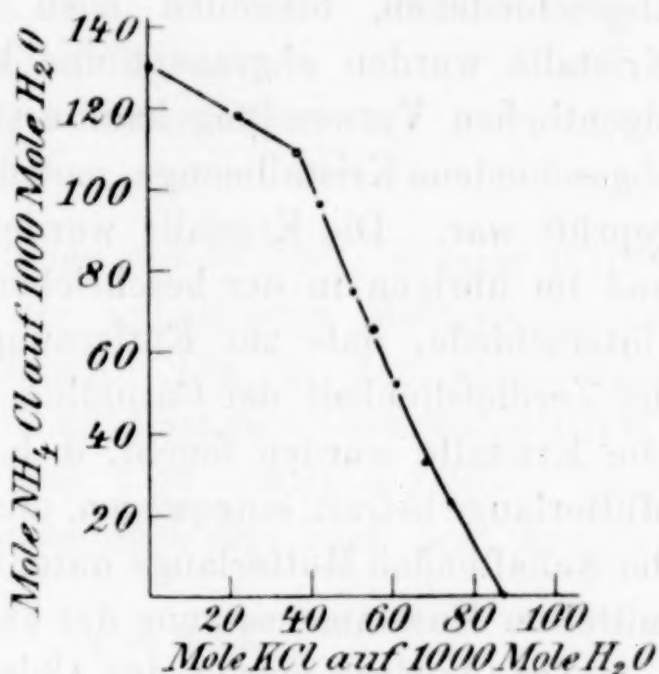


Fig. 3.

#### IV. Das Kaliumchlorcarnallit | Ammoniumchlorcarnallit-diagramm bei 25°.

Die zugehörigen Lösungen wurden aus den drei Komponenten  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , KCl und  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  bereitet. Man ging aus von der Zusammensetzung der zwei Lösungen, aus denen sich 1. Kaliumcarnallit neben Chlorkalium und 2. Ammoniumcarnallit neben Chlorammonium ausscheiden, also von dem durch VAN'T HOFF und MEYERHOFFER bestimmten Punkte 11 KCl: 72.5  $\text{MgCl}_2$  und unserem Punkte 42  $\text{NH}_4\text{Cl}$ : 56  $\text{MgCl}_2$ . Dazwischen wurden die Mittelwerte genommen



derart, daß eine Reihe mit wachsendem Ammoniumchloridgehalt und abnehmendem Kaliumchloridgehalt herauskam, wobei die Summe der Mole  $\text{KCl}$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  in dem Maße wuchs, wie vom Ammoniumcarnallit mehr Alkalichlorid beansprucht wird, als vom Kaliumcarnallit. Auf Grund der so gefundenen Werte wurde das Diagramm dann durch passend eingeschobene Konzentrationen feiner ausgearbeitet.

Die Lösungen wurden stets nach der unter III beschriebenen Methode in Exsikkatoren zur Kristallisation gebracht. Die zuerst abgeschiedenen, bisweilen noch freies Alkalichlorid enthaltenden Kristalle wurden abgesaugt und kristallographisch untersucht. Zur eigentlichen Verwendung kam erst die weiter aus der Mutterlauge abgeschiedene Kristallmenge, nachdem sie ebenfalls kristallographisch geprüft war. Die Kristalle wurden zur „Feineinstellung“ gepulvert und im übrigen in der beschriebenen Weise behandelt, nur mit dem Unterschiede, daß zur Entfernung der Mutterlauge in Anbetracht der Zerfließlichkeit der Carnallite nicht ausgewaschen werden durfte. Die Kristalle wurden feucht, d. h. durch Auspressen möglichst von Mutterlauge befreit, eingewogen, analysiert und die Korrekturen wegen der anhaftenden Mutterlauge unter Berücksichtigung der besonders ermittelten Zusammensetzung der abgesaugten Mutterlauge ausgeführt.

Zur Analyse wurde das Chlor nach VOLHARD, das Ammoniak durch Destillation und das Kalium als Perchlorat bestimmt. Das Magnesium berechnet sich dann aus dem Überschuss des Chlorgehaltes gegenüber dem gefundenen Alkali. Zur Bestimmung des Kaliums als  $\text{KClO}_4$  ist es unbedingt erforderlich, vorher das Ammoniumsalz zu zerstören, da das Perchlorat sonst stets ammoniumhaltig ausfällt. Hierzu wurden die eingewogenen Kristalle oder die eingedampfte Probe der Mutterlauge in einer Glasschale entweder mehrere Male mit Salpetersäure eingedampft ( $\text{NH}_4\text{NO}_3 = \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$ ) oder mit Natronlauge gekocht. Falls Salpetersäure verwendet war, wurde dann mehrere Male auf dem Wasserbade mit Überchlorsäure eingedampft, bis jedesmal die weißen Überchlorsäurenebel auftraten. Bei Verwendung von Natronlauge genügte einmaliges Eindampfen mit der hinreichenden Menge Überchlorsäure. Der Eindampfrückstand wurde mit überchlorsäurehaltigem 96%igen Alkohol aufgenommen, das ungelöste Perchlorat in einem BRUNCKschen Tiegel gesammelt und, wie üblich, bis zur Wägung gebracht.

Die Berechnung unter Berücksichtigung der anhaftenden Mutterlauge ergibt sich aus folgendem Beispiel.

Eine feuchte Kristallprobe enthielt:

1.36 %	NH <sub>4</sub> Cl
23.58 „	KCl
73.08 „	MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
1.98 „	H <sub>2</sub> O aus der Differenz
<hr/>	
100.00 %	

Die Mutterlauge enthielt:

0.12 %	NH <sub>4</sub> Cl
1.52 „	KCl
61.06 „	MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
37.30 „	H <sub>2</sub> O aus der Differenz
<hr/>	
100.00 %	

Wenn in der freien Mutterlauge auf 37.30 % Wasser 0.12 % NH<sub>4</sub>Cl kommen, so müssen in der anhaftenden Mutterlauge auf 1.98 % Wasser  $x$  % NH<sub>4</sub>Cl entfallen. Die in der anhaftenden Mutterlauge enthaltene Ammoniumchloridmenge  $x$  beträgt also 0.01 %; die den Kristallen angehörige also  $1.36 - 0.01 = 1.35$  %. Entsprechend folgt z. B. für das Magnesiumchlorid nach dem Ansatz:

$$\frac{37.30}{61.06} = \frac{1.98}{y}; y = 3.24.$$

Die Magnesiumchloridhexahydratmenge in den Kristallen beträgt also  $73.08 - 3.24 = 69.84$  %. In der Tabelle 3 ist unter „% in den feuchten Kristallen“, die so berechnete vollständige Zusammensetzung aufgeführt, getrennt nach den Beträgen, die den eigentlichen, trockenen Kristallen und denen die der anhaftenden Mutterlauge zukommen. Die anhaftende Lauge betrug im höchsten Falle 10.7 %; meistens blieb sie wesentlich darunter. Von der Berücksichtigung einer durch Adsorption<sup>1</sup> bedingten Konzentrationsveränderung der anhaftenden Mutterlauge gegenüber der freien Mutterlauge ist bei dieser Berechnungsart abgesehen.

Die erhaltenen Kristalle bestehen meist nur aus den beiden Carnalliten; isomorph beigemischtes Alkalichlorid findet sich, wie aus Tabelle 4 hervorgeht, wenig. Dort ist die Summe der in den Kristallen gefundenen Mole Alkalichlorid mit den Molen MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O verglichen. Die Faktoren für NH<sub>4</sub>Cl + KCl liegen, von Nr. 1 und Nr. 13 abgesehen, meist nur wenig über dem Faktor für MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O.

<sup>1</sup> Vgl. BOEKE, Z. f. Krystallographie 45 (1908), 348.



Tabelle 3.

KCl || NH<sub>4</sub>Cl || MgCl<sub>2</sub>.

Nr.	% in den feuchten Kristallen						Mol-% NH <sub>4</sub> bezogen auf den Alkali-gehalt der Kristalle	% in der Mutterlauge				Mol-% NH <sub>4</sub> bezogen auf den Alkali-gehalt der Mutterlauge	
	a) in dem trockenen Anteil		b) in der anhaftenden Mutterlauge										
	NH <sub>4</sub> Cl	KCl	MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	NH <sub>4</sub> Cl	KCl	MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O		H <sub>2</sub> O					
1	1.35	23.50	69.84	0.01	0.03	3.24	1.98	7.4	0.12	1.52	61.06	37.30	9.7
2	1.53	23.75	69.00	0.01	0.12	3.42	2.17	8.2	0.14	2.10	59.78	37.98	9.0
3	1.79	23.20	67.99	0.02	0.17	4.11	2.72	9.7	0.27	2.48	58.52	38.73	13.2
4	2.06	22.57	68.32	0.02	0.19	4.08	2.76	11.3	0.33	2.74	57.80	39.13	14.4
5	2.84	22.16	66.56	0.04	0.24	4.84	3.32	15.2	0.42	2.86	57.37	39.35	17.0
6	5.00	19.04	67.95	0.04	0.22	4.60	3.15	26.8	0.44	2.72	57.50	39.34	18.4
7	6.13	17.41	69.57	0.04	0.18	3.92	2.75	32.9	0.59	2.67	56.84	39.90	23.5
8	6.60	18.13	65.82	0.04	0.20	5.58	3.63	33.7	0.47	2.10	59.03	38.40	23.8
9	7.52	17.17	66.13	0.07	0.28	5.10	3.73	37.9	0.73	3.09	55.57	40.61	24.8
10	10.06	14.13	67.75	0.15	0.36	4.07	3.48	49.8	1.83	4.45	50.51	43.21	36.4
11	11.61	11.21	69.67	0.19	0.26	3.82	3.24	59.1	2.48	3.46	50.90	43.16	50.0
12	11.69	10.32	67.30	0.36	0.48	5.08	4.77	61.2	3.35	4.49	47.55	44.61	51.0
13	15.97	3.50	72.06	0.49	0.12	4.03	3.83	86.4	5.81	1.42	47.57	45.20	85.1

Kristallographische Bemerkungen:

<sup>1</sup> Mischkristalle vom Kaliumchlorcarnallittypus. — <sup>2</sup> Schief auslöschende, möglicherweise monokline Mischkristalle. Da-  
neben Mischkristalle von Ammoniumchlorcarnallittypus. — <sup>3</sup> Mischkristalle von Ammoniumchlorcarnallittypus.

Tabelle 4.

Molekularfaktoren.

(Prozentzahlen dividiert durch Molekulargewicht.)

Nr.	NH <sub>4</sub> Cl	KCl	NH <sub>4</sub> Cl + KCl	MgCl <sub>2</sub> , 6H <sub>2</sub> O
1	0.025	0.315	0.340	0.344
2	0.029	0.319	0.348	0.339
3	0.033	0.311	0.344	0.334
4	0.039	0.303	0.342	0.336
5	0.053	0.297	0.350	0.327
6	0.093	0.255	0.348	0.334
7	0.115	0.234	0.349	0.342
8	0.123	0.243	0.366	0.324
9	0.141	0.230	0.371	0.325
10	0.188	0.190	0.378	0.333
11	0.217	0.150	0.367	0.343
12	0.219	0.138	0.357	0.331
13	0.299	0.047	0.346	0.354

Das nach den Molprozenten NH<sub>4</sub> gezeichnete Diagramm zeigt die gegenseitige Mischbarkeit der beiden Carnallite bis auf eine

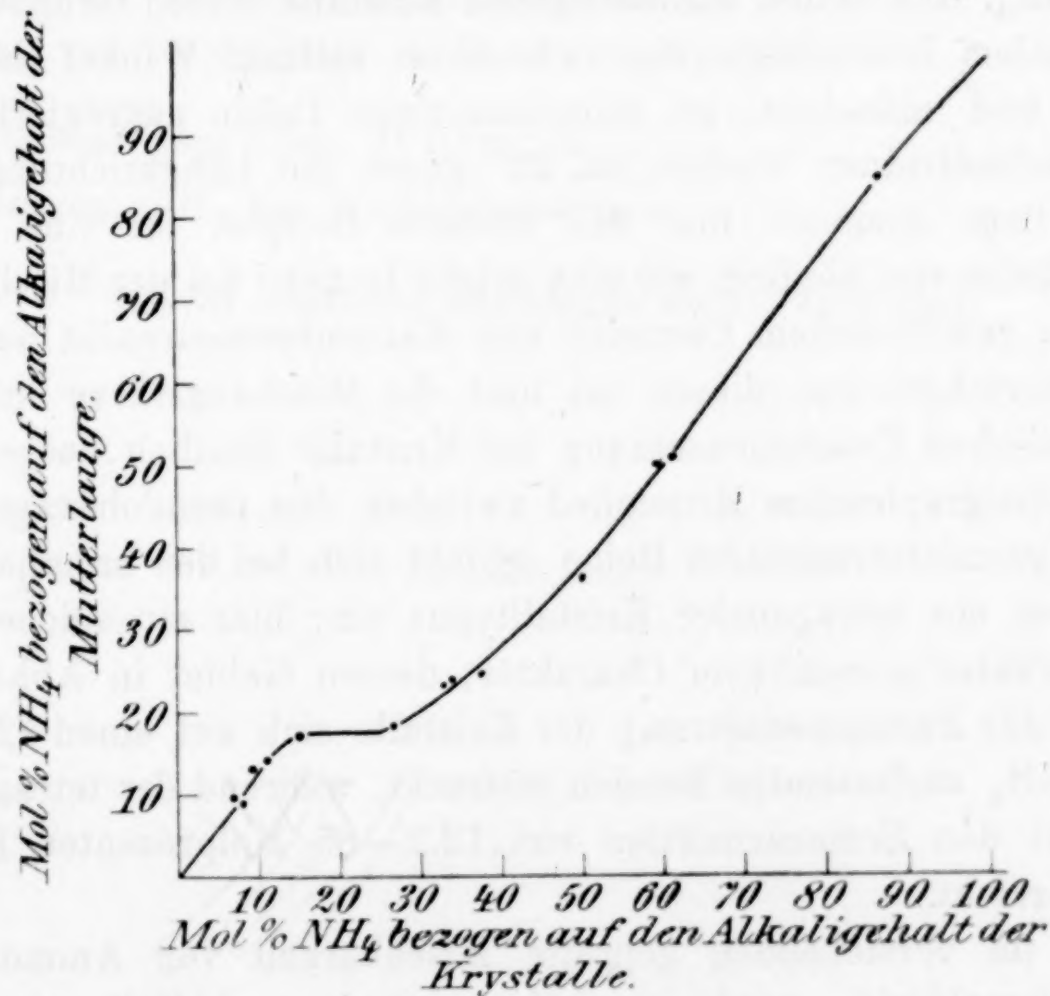


Fig. 4.

zwischen 15—27 Molprozenten NH<sub>4</sub> liegende Lücke an. Weitere Aufklärung darüber gibt der kristallographische Befund aus der Tabelle 3.



Danach existieren zwischen den beiden Carnalliten drei Arten von Mischkristallen:

1. Mischkristalle vom Typus des gewöhnlichen Carnallits bis ca. 15 Molprozent  $\text{NH}_4$ : Rhombische, pseudohexagonale Kristalle mit gerader Auslöschung; taflig nach der Basis; mit Prisma, Brachypinakoid, vielleicht Pyramiden und Brachydomen. Während der Beobachtung schieden sich, besonders aus den ammoniumreicheren Lösungen noch in geringer Menge der schief auslöschenden Mischkristalle ab.

2. Zwischen ca. 27—100 Molprozent  $\text{NH}_4$ : Mischkristalle vom Typus des Ammoniumcarnallits mit seinen an früherer Stelle angeführten Eigenschaften. Bisweilen konnten Skelettformen beobachtet werden. Aus der relativ ammoniumarmen Lösung 7 hatten sich auch einige der schief auslöschenden Mischkristalle abgeschieden.

3. Schiefe auslöschende, möglicherweise monokline Mischkristalle zwischen 15 und 27 Molprozent  $\text{NH}_4$ . Daneben die Mischkristalle vom Ammoniumcarnallittypus. Der Koexistenz dieser beiden Bodenkörper entspricht die Konzentration der Lösung mit 17.7 Molprozent  $\text{NH}_4$ . Die schief auslöschenden Kristalle bilden Gruppen aus prismatischen Individuen, die sich unter spitzem Winkel (ca.  $47^\circ$ ) kreuzen und manchmal zu rhombusartigen Tafeln aggregiert sind. Die Einzelindividuen löschen ca.  $25^\circ$  gegen die Längsrichtung aus.

Es liegt demnach hier ein weiteres Beispiel für eine isotrimorphe Reihe vor, ähnlich, wie eine solche BOEKE<sup>1</sup> bei der Mischungsreihe von gewöhnlichem Carnallit und Kaliumbromcarnallit auffand. Zum Unterschied von diesen ist hier die Mischungslücke auch in der chemischen Zusammensetzung der Kristalle deutlich ausgeprägt. Als kristallographisches Mittelglied zwischen den pseudohexagonalen und der pseudotetragonalen Reihe schiebt sich bei den bromhaltigen Carnalliten ein tetragonaler Kristalltypus ein; hier ein solcher von möglicherweise monoklinem Charakter, dessen Gebiet in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Kristalle sich auf einen 12 Molprozent  $\text{NH}_4$  umfassenden Bereich erstreckt, während der tetragonale Typus bei den Bromcarnalliten von 12.2—85 Molprozent Bromcarnallit reicht.

Die im vorstehenden geprüfte Mischbarkeit von Ammonium- und Kaliumchlorid, sowie von Ammonium- und Kaliumcarnallit macht es verständlich, daß sich unserem früheren Befunde gemäß

<sup>1</sup> Z. f. Krystallographie 45 (1908), 358; Centrbl. f. Min. 1908, 710.

in dem natürlichen Carnallit und Sylvin der Lagerstätten das spärlich vorkommende Ammoniak angereichert findet. Anders ist es mit dem Steinsalzlager. In den Stafsfurter Proben von dort konnten wir keine Spur Ammoniak entdecken und hiermit in Übereinstimmung steht die von KRICKMEYER<sup>1</sup> festgestellte völlige Unfähigkeit des Natriumchlorids, Ammoniumchlorid als isomorphe Beimengung aufzunehmen. Aus Lösungen bis zu 50 Molprozenten  $\text{NH}_4\text{Cl}$  scheidet sich, wie wir ermitteln konnten, in der Tat reines Natriumchlorid aus; in ammoniumchloridreicheren Lösungen entstehen Kristalle vom Typus des Salmiaks, in denen zum mindesten ein erheblicher Gehalt an Natriumchlorid ebenfalls nicht nachweisbar war.

---

Herrn Prof. BRUHNS, ohne dessen stets liebenswürdig gewährte Hilfe bei den kristallographischen Prüfungen uns die Durchführung der vorliegenden Untersuchung nicht möglich gewesen wäre, möchten wir unseren herzlichen Dank aussprechen.

Ebenso sind wir dem Verbande zur wissenschaftlichen Erforschung der deutschen Kalisalzlagertstätten für weitere liberale Gewährung von Geldmitteln zu Dank verpflichtet.

---

<sup>1</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* **21** (1896), 84.

*Clausthal i. H., Kgl. Betriebslaboratorium.*

Bei der Redaktion eingegangen am 11. April 1911.

---



## Über Aluminiumsulfid.

Von

WILHELM BILTZ und FRITZ CASPARI.

Die ältere ziemlich umfangreiche Literatur<sup>1</sup> über Aluminiumsulfid beschreibt Darstellungsmethoden, die vom Aluminiumoxyd und Schwefelkohlenstoff oder Schwefelnatrium und von Aluminiummetall und Schwefeldampf ausgingen, aber immer nur in schlechter Ausbeute zu unreinen Präparaten führen. In neuerer Zeit hat u. a. der Wunsch, das Sulfid des Aluminiums als Ausgangsmaterial für die elektrolytische Darstellung des Metalls zu benutzen, zu einer weiteren Reihe von Versuchen geführt, das Oxyd oder auch Sulfat, teils unter Verwendung sehr hoher Temperaturen, teils unter Benutzung von Schmelzmitteln zu sulfurieren. Von besonderem Interesse ist eine Veröffentlichung von REGELSBERGER,<sup>2</sup> der fand, wie sich beim Erhitzen von Tonerde mit Schwefel im elektrischen Ofen eine gelbgraue, strahlig kristallisierende Masse bildete, deren Zusammensetzung und Verhalten indessen nicht dem Aluminiumsesquisulfid, sondern dem Aluminiummonosulfid entsprach. Zu einer erfolgreichen Gewinnung eines  $\text{Al}_2\text{S}_3$ -reichen Körpers gelangte FONZÈS-DIAON,<sup>3</sup> als er nach dem GOLDSCHMIDTSchen Verfahren Aluminiumpulver und Schwefel im theoretischen Verhältnisse gemischt abbrannte. Eben solche Aluminiumsulfidschlacken erhält man, wenn man bei der aluminothermischen Gewinnung von elementarem Silicium oder Boraluminiumlegierungen die Reduktion durch Schwefelzusatz erleichtert. Ein sehr reines Aluminiumsulfid von mikrokristalliner Beschaffenheit stellte MOURLOT durch Schmelzen von Aluminium mit Zinksulfid oder Bleisulfid dar.<sup>1</sup>

Mit der Reindarstellung und dem Studium des Aluminiumsulfids, in Verfolg einer Reihe von Arbeiten über die Metallsulfide<sup>4</sup> be-

<sup>1</sup> Vgl. GMELIN-KRAUT-FRIEDHEIM II 2, S. 605.

<sup>2</sup> *Z. f. Elektrochem.* 4 (1897/98), 547.

<sup>3</sup> *Compt. rend.* 130 (1900), 1314.

<sup>4</sup> W. BILTZ und E. WILKE-DÖRFURT, Über die Pentasulfide des Rubidiums und Cäsiums, *Ber.* 38 (1905), 123. Dieselben, Über Sulfide des Rubidiums und Cäsiums, *Z. anorg. Chem.* 48 (1906), 297; *Z. anorg. Chem.* 50 (1906), 67. —

schäftigten sich in diesem Laboratorium schon vor einigen Jahren W. GAHL in Gemeinschaft des einen der Verfasser dieser Abhandlung. Diese damaligen Vorversuche bestätigten, was die Bequemlichkeit und Ausbeute bei der Darstellung betrifft, die Überlegenheit des Verfahrens von FONZÈS-DIACON gegenüber den älteren Verfahren, zeigten aber zugleich an, daß ein reines Produkt hierbei schon deshalb nicht erhalten werden kann, weil der als Ausgangsmaterial benutzte Aluminiumgries stets oxydhaltig ist. Im übrigen trat die Tendenz zur Bildung des Sesquisulfids klar zutage; denn auch, wenn Aluminium-Schwefelgemische anderer Gewichtsverhältnisse benutzt wurden, so entsprach die Zusammensetzung des Endproduktes doch stets einigermaßen genau der von  $\text{Al}_2\text{S}_3$ . Da in Versuchen mit 100—200 g Ausgangsgemisch die Ausbeuten an Sulfid immerhin noch stark hinter dem Berechneten zurückblieben — bei späteren Versuchen im großen Maßstabe waren die Ausbeuten besser —, so mußte man schließen, das Aluminiumsulfid könne sich bei der Temperatur der Synthese verflüchtigen und hierdurch war der Weg zur Reindarstellung durch Sublimation gewiesen.

Die Wiederaufnahme der Versuche hatte zum Ziele, das Verfahren näher auszuarbeiten und die Eigenschaften des Aluminiumsesquisulfids, sowie seinen Übergang in Aluminiummonosulfid zu untersuchen und damit die Existenz dieser letzten Verbindung sicherzustellen.

Als Ausgangsmaterial diente ein Aluminiumgries für aluminothermische Zwecke aus der Fabrik Hemelingen. Der Aluminiumgehalt schwankte in 5 Proben zwischen 93.5% und 95.2%. Silicium war, als  $\text{SiO}_2$  gewogen und berechnet, zu etwa 0.9% zugegen und außerdem Bruchteile eines Prozents an Eisen. Andere Metalle waren nicht nachweisbar und es bestand somit der Rest aus Sauerstoff, was auf einen ziemlich beträchtlichen Gehalt an Oxyd schließen liefs. Übrigens ist es bei der großen Oberfläche des fein verteilten Aluminiums auch durchaus verständlich, daß oxydfreies Pulver technisch nicht herstellbar ist. Zur Ausführung der Synthesen verfahren wir meist so, daß zur möglichst vollkommenen Einschränkung einer weiteren Oxydation das Gemisch des Metalls mit dem Schwefel zunächst vorsichtig in einem vorher mit geschmolzenem Schwefel aus-

---

W. BILTZ, Notizen über Schmelzen und Sublimieren einiger Sulfide, *Z. anorg. Chem.* **59** (1908), 273; derselbe, Über Cersulfide und ihre Existenzgebiete, *Ber.* **41** (1908), 3341. — W. BILTZ und W. MECKLENBURG, Über die Zustandsdiagramme von Zinn mit Schwefel, Selen und Tellur, *Z. anorg. Chem.* **64** (1909), 226.



gekleideten hessischen Tiegel eingeschmolzen wurde. Auf die erkaltete Schmelze wurde etwas pulverförmiges Reaktionsgemisch geschichtet und dies mittels Zündkirsche und Magnesiumbandes entzündet. Die Reaktion war stets überaus heftig; Ströme von Schwefeldioxyd und ein Rauch von Aluminiumsulfid oder -Oxyd entwichen; nach Beendigung der eigentlichen Umsetzung konnte man unter dem aufgesetzten Tondeckel das Wallen und Brodeln der weißglühenden siedenden Masse noch längere Zeit wahrnehmen. Nach dem Zerschlagen des erkalteten Tiegels fand man eine mehr oder minder grob kristallinische Masse vor, deren Stücke ohne Verzug in kohlen-säuregefüllte Flaschen übergeführt wurden. Auf dem Boden der Tiegel fand sich nicht selten eine Kugel überschüssigen Aluminiums.

Zur Analyse zersetzte man die Proben mit verdünnter Salzsäure, fing den Schwefelwasserstoff in titrierter Jodlösung auf und bestimmte das Aluminium und Silicium aus den Zersetzungsrückständen. Ein mit Zuleitungsrohr, Tropftrichter und Ableitungsrohr versehener Erlenmeyerkolben wurde zunächst mit schwefelwasserstofffreier Kohlen-säure gefüllt, dann mit der gepulverten Substanz beschickt und diese durch Zutropfen von verdünnter Salzsäure zersetzt, zuletzt unter Erwärmen bis zum Kochen. Der Schwefelwasserstoff wurde in zwei Waschflaschen mit  $\frac{1}{10}$ -norm. Jodlösung absorbiert und das etwa entweichende Jod in einer dritten Waschflasche durch 10% ige Jodkaliumlösung zurückgehalten. Zur Prüfung, ob durch Salzsäure der gesamte Schwefel als Schwefelwasserstoff entbunden wird, wurden verschiedene Proben (Rohprodukte und reines Sulfid) mit Salzsäure ausgekocht und der ungelöste Rückstand, der jedesmal auch bei der Analyse völlig reiner Präparate blieb, auf Sulfid geprüft. Nur in den Rückständen unreiner Präparate liefs sich durch die Heparprobe eine Spur Sulfid feststellen. Übrigens zeigten Parallelanalysen an gleichen Proben zwischen den Ergebnissen der Zersetzung mit Salzsäure und der Schwefelbestimmung nach FRESSENIUS keinen Unterschied, weswegen man späterhin der ersten bequemerer Methode durchweg den Vorzug gab. Der Rückstand im Erlenmeyerkolben enthielt das Aluminium teils gelöst, teils in ungelöster Form als Oxyd. Es ist auffällig, wie außerordentlich schwer sich ein auch völlig reinen Aluminiumsulfidpräparaten entstammendes Aluminiumoxyd löst; oft beobachtete man, wie die äußere Gestalt der eingewogenen Kristallfragmente des Sulfids nach der Zersetzung völlig erhalten geblieben war, obwohl die chemische Umsetzung sich quantitativ vollzogen hatte. Das gelöste Aluminium wurde als Oxyd-

hydrat niedergeschlagen und dem ungelösten addiert. Zur Bestimmung der Kieselsäure rauchte man, wie üblich, die geglühte Tonerde mit Flusssäure ab. Bisweilen bestimmte man das Aluminium auch aus einer besonderen, abgerösteten Substanzprobe nach dem Aufschliessen mit Bisulfat.

Von den zahlreichen Synthesen ist in der folgenden Tabelle eine Auswahl zusammengestellt, die anzeigt, von wie geringem Einfluß die Zusammensetzung des Ausgangsmaterials auf die erhaltenen Rohprodukte ist.

Tabelle 1.

Nr.	Die Mischung entsprach:	Die Analyse des Rohproduktes ergab.		
		Al in %	S in %	Verhältnis wie Al : S
1	$\text{Al}_2 : \text{S}_2$	39.0	51.8	1 : 1.49
2	$\text{Al}_2 : \text{S}_3$	40.2	51.6	1 : 1.41
3	$\text{Al}_2 : \text{S}_4$	39.2	53.6	1 : 1.46
4	$\text{Al}_2 : \text{S}_5$	37.8	51.6	1 : 1.65

Nur die Analyse von Nr. 1 war unter Berücksichtigung des Kieselsäuregehaltes durchgeführt worden; bei den übrigen sind also die Aluminiumgehalte ein wenig zu hoch. Die Berechnung des Verhältnisses Al : S erfolgte so, daß man den an 100 fehlenden Anteil als Sauerstoff ansprach, die diesem entsprechende Menge Aluminium von der gefundenen Menge Aluminium abzog und den Rest Aluminium auf den gefundenen Schwefel bezog. Nur bei dem Präparat Nr. 4 war eine Spur  $\text{SO}_4$  nachweisbar; die übrigen waren frei davon. Die Versuche 2—4 waren mit 100—200 g Gemisch ausgeführt; bei Versuch 1 waren 650 g Gemisch abgebrannt worden. Arbeitet man in größeren Mengen nach dem theoretischen Mischungsverhältnis, so ist die Oxydbeimengung im allgemeinen geringer. Die nächste Tabelle zeigt die Zusammensetzung zweier solcher Präparate.

Tabelle 2.

Nr.	Al in %	S in %	$\text{SiO}_2$ in %	Summe in %	Al : S	Gehalt an $\text{Al}_2\text{S}_3$ in %	Gehalt an $\text{Al}_2\text{O}_3$ in %
I. <sup>1</sup>	37.5	58.9	0.8	97.2	1 : 1.45	93.0	6.2
II. <sup>2</sup>	36.9	58.9	—	95.8	1 : 1.54	91.1	8.9

Aussehen: <sup>1</sup> hell bräunliche bis rötliche Masse; grobkristallinisch. — <sup>2</sup> Graue, schöne strahlig bis blättrig kristallinische Masse von Glanz und von der Farbe dunkler Zinkblende.



Die Kristallausbildung in den erhaltenen Schmelzen ist von den äußeren Bedingungen, vor allem natürlich von der Abkühlungsgeschwindigkeit abhängig; beim Arbeiten in kleinem Maßstabe erhielten wir meist Schlacken, die nur eben kristallinisch erschienen, während sich das Präparat II der Tabelle durch ganz besonders schöne grob strahlige bis blätterige Kristallstruktur auszeichnete. Näheres über die Kristallform folgt weiter unten. Sämtliche Rohprodukte zersetzen sich bereits mit dem Wasserdampf der Atmosphäre; mit flüssigem Wasser und mit Säuren tritt lebhafte Zersetzung ein.

Zur Reinigung wurden die Rohprodukte sublimiert und zwar, wenn es auf Ausbeute ankam, im Vakuum; wünschte man besonders schöne Kristalle zu erhalten, bei Atmosphärendruck.

Zur Vakuumsublimation wurde ein schwer schmelzbares Porzellanrohr, das mit seinem unteren Ende in einen TAMMANNschen Kohlerohröfen tauchte und an seinem oberen Ende durch eine Kühlschlange kalt gehalten wurde, mit 7–15 g Rohprodukt beschickt und an eine Gaedeölpumpe angeschlossen. Zwischen Pumpe und Porzellanrohr war ein Manometer und eine Pufferflasche mit Natronkalk eingeschaltet, die zugleich als Flugstaubfänger und zur Absorption von Schwefelwasserstoff diente. Die Temperatur des Ofens wurde mit einem von unten her durch einen Specksteinstopfen eingeführtes Thermoelement gemessen; sie betrug bei den Versuchen im Vakuum 1100–1250° und wurde ca. 1 Stunde lang auf dieser Höhe gehalten. Besondere Genauigkeit dürfen übrigens solche Temperaturangaben nicht beanspruchen, da das Thermoelement immerhin von der geschmolzenen Masse einigermaßen entfernt war und kurze vertikale Kohlerohröfen, auch wenn sie, wie hier, gegen Luftzug von unten her möglichst geschützt sind, sich nicht zur Konstanthaltung der Temperatur auf längere Strecken eignen. So dürfte die Temperatur der sublimierenden Masse ca. 50°, vielleicht auch noch höher, über der abgelesenen gelegen haben. Es wurde entweder das volle Vakuum der Gaedepumpe ausgenutzt, das an einem gewöhnlichen Manometer als Null abgelesen wird, oder man begnügte sich mit 10–14 mm Druck, wie er bequem durch eine seitliche kapillare Luftzuführung, die kurz vor der Pufferflasche angeschlossen wird, eingestellt werden kann.<sup>1</sup> Hier und ebenso bei den

<sup>1</sup> Selbstverständlich hätten wir hierfür auch eine Wasserstrahlpumpe benutzen können, wenn am hiesigen Orte ein brauchbarer Wasserdruck verfügbar wäre.

Versuchen unter Atmosphärendruck wurde das Sublimationsrohr mit Stickstoff gefüllt erhalten, der, wie üblich,<sup>1</sup> gereinigt und getrocknet war.

Nach dem Zerschlagen des Rohres fand sich in dem unteren Teile stets ein nicht sublimierter Rückstand von grauer bis brauner Farbe, mehr oder minder kristallinisch. In dem kälter gehaltenen Teile des Rohres fand sich das Sublimat, und zwar war die dem heißen Teile zugewandte Seite stets die reinere; es war eine Schicht von rein weissen, zusammengefilzten Nadeln, die ziemlich schwer zu zerreißen war und in ihrem Aussehen ganz typisch an eine Asbestmasse erinnerte. Über dem weissen Sublimat schloß sich, meist nicht scharf getrennt, eine unreinere gelb bis bräunlich, auch rötlich gefärbte Schicht an und als Abschluß nach oben pflegte sich an der Rohrwandung ein brauner bis schwarzroter Belag oder Anflug vorzufinden, der besonders luft- bzw. feuchtigkeitsempfindlich war; an der Luft oder beim Berühren mit dem feuchten Finger trat lebhafte Zersetzung ein, die von einem eigentümlich knackenden Geräusch begleitet war. Manchmal, wenn zu schnell sublimiert worden war, war das Sublimat mit heraufgespritzten Teilen der Schmelze verunreinigt. Die Ausbeute an Reinprodukt betrug stets leider nur wenige Gramm. Versuche in einer größeren Apparatur führten bisher zu keinem günstigen Ergebnis; das sublimierte Sulfid pflegte sich dann nicht in dichter Masse niederzuschlagen, sondern als Flugstaub.

Bei Versuchen unter Atmosphärendruck erhält man außer einem geringen Anflug in den obersten Teilen des Rohres eine, allerdings jedesmal nur sehr kleine Schicht durchweg schneeweißer, nach unten zu besonders schön ausgebildeter, dünner scharfer Nadelchen. Ganz besonders schön wurden diese Kriställchen, als man in einem Schmelzrohr aus dichter Kohle bei 1500—1600° sublimierte.

Was den Charakter der einzelnen Produkte anbetrifft, so waren die Rückstände nichts anderes als sulfidärmere, an Oxyd angereicherte Rohprodukte. Rohprodukt I (Tabelle 2) hinterließ z. B. beim Sublimieren einen Rückstand mit 51.4% S und 39.3% Al. Daß die Erschöpfung der Rohprodukte an Sulfid nicht weiter geht, zeigt an, wie stark die Sulfidension der Schmelzlösung durch wachsende Mengen sich anreichernden Oxyds heruntergedrückt wird.

Das weiße Sublimat ist reines Aluminiumsulfid. Bei der Einwage zur Analyse ist sorgfältiger Ausschluss von feuchter Luft er-

<sup>1</sup> *Z. anorg. Chem.* 59 (1908), 275.



wünscht. Das Zerkleinern der Kristallfasern erfolgte unter trockener Kohlensäure.

1. 0.2036 g Substanz verbrauchten 81.62  $\frac{1}{10}$ -norm. Jodlösung und gaben 0.1377 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .
2. 0.1937 g Substanz verbrauchten 77.51  $\frac{1}{10}$ -norm. Jodlösung.
3. 0.1864 g „ gaben 0.1273 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .
4. 0.1645 g „ verbrauchten 65.64  $\frac{1}{10}$ -norm. Jodlösung und gaben 0.1107 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .
5. 0.2065 g Substanz gaben 0.1411 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .<sup>1</sup>
6. 0.2665 g „ „ 1.2334 g  $\text{BaSO}_4$ .<sup>1</sup>

	Gefunden:						Berechnet:
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	
Al	35.9	—	36.2	35.7	36.2	—	36.0
S	64.3	64.1	—	64.0	—	63.6	64.0

Die obersten braunen Sublimate erwiesen sich als stark mit Siliciumsulfid verunreinigt.

0.1755 g Substanz verbrauchten 53.80  $\frac{1}{10}$ -norm. Jodlösung und gaben 0.0779 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und 0.0303 g  $\text{SiO}_2$ , woraus sich berechnet: 49.1% S; 23.7% Al; 17.3%  $\text{SiO}_2$  oder 8.1% Si. Offenbar liegt als Bestandteil hier das jüngst<sup>2</sup> von LIVIO CAMBI beobachtete Siliciummonosulfid,  $\text{SiS}$ , vor, das bei 940—980° (20—30 mm) in einer schwarzen und einer gelben Modifikation sublimiert; wir beobachteten alle Mischfarben zwischen gelb und schwarz. In der Übergangszone zwischen der hoch hinauf sublimierten siliciumsulfidreichen Schicht und dem reinen Aluminiumsulfid sammelt sich ein nur wenig mit Siliciumsulfid verunreinigtes Mittelprodukt an. Beim Resublimieren solcher Mittelschichten reicherte sich der siliciumhaltige Anteil wiederum in den höheren Schichten an. Für die Reindarstellung des Aluminiumsesquisulfids ist es ein Glück, daß sein Sublimationspunkt erheblich niedriger liegt, als die Verflüchtigungsmöglichkeit von Aluminiumoxyd anfängt und daß er etwas höher ist, als der des Siliciumsulfids.

<sup>1</sup> Die Analysen 5 u. 6 sind von GAHL und BILTZ ausgeführt; die Al-Bestimmung durch sorgsames Abrösten und wiederholtes Glühen der Probe; die S-Bestimmung durch vollkommene Oxydation, indem man die Probe zunächst abröstete, das Röstgas oxydierend sammelte und das im Rückstand verbliebene Sulfat durch schmelzende Soda auszog.

<sup>2</sup> *Accad. dei Lincei* [5] 19 II (1910), 294.

### Eigenschaften des Aluminiumsesquisulfids.

1. Hydrolysierbarkeit. Aluminiumsulfid kann durch Feuchtigkeit völlig in Oxydhydrat bzw. Oxyd verwandelt werden. Indessen geht dies stufenweise vonstatten. Wenn man Proben von reinem Aluminiumsulfid oder auch von reichen Rohprodukten in einem nicht peinlich getrockneten reinen Stickstoffstrom erhitzt, so tritt schon bei 100—200°, schneller bei höherer Temperatur, starke Schwefelwasserstoffentwicklung ein, die sich aber sehr deutlich verlangsamt, wenn zwei Drittel des verfügbaren Schwefels abgespalten sind. Wir erhielten Gewichtsabnahmen von 19—22%. Für den Übergang von  $3\text{Al}_2\text{S}_3$  in  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{S}_3$  berechnet sich 21.3%. Auch bei sorgfältigem Ausschluss von Feuchtigkeit in der Apparatur ist es bei der Leichtigkeit, mit der besonders das feinverteilte sublimierte Sulfid Wasser aus der Luft anzieht, kaum möglich ein Präparat zu erhitzen, ohne daß sich die hydrolytische Spaltung bemerkbar macht. Bei einer anderen, sehr milden Form der Hydrolyse geht die Abspaltung des Schwefels nur bis zur Hälfte: Als wir ein reines Aluminiumsulfid mehrere Stunden mit gewöhnlichem, also etwas feuchten Schwefelkohlenstoff im SOXHLETSchen Apparat behandelten,<sup>1</sup> blieb ein Stoff folgender Zusammensetzung übrig:

0.1787 g Substanz verbrauchten 39.74  $\frac{1}{10}$ -norm. Jodlösung und gaben 0.1323 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Gef.:	Ber. für $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{S}_3$ :
Al 39.6%	40.1%
S 35.6%	35.5%
$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 24.8 a. d. Diff.	24.4%
100.0%	100.0%

Demnach wäre der Stoff eine Verbindung eines Moleküls Aluminiumsesquisulfids mit einem Molekül Aluminiumoxydmonohydrat (Diaspor). Wenn wir auch von der oben erwähnten Zusammensetzung  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{S}_3$  nicht mit Bestimmtheit behaupten möchten, sie entspräche einer chemischen Verbindung, so dürfte dies angesichts der recht befriedigend stimmenden Analyse im vorliegenden Falle

<sup>1</sup> Behandeln mit Schwefelkohlenstoff scheint eine etwas wunderliche Art zu sein, eine Hydrolyse vorzunehmen. Diese Extraktionsversuche waren auch ursprünglich nicht hierfür bestimmt, sondern eine Anzahl Präparate auf freien Schwefel zu prüfen.



vielleicht nicht allzu gewagt sein, zumal, wie sich gleich zeigen wird, auch krystallographisch das primäre bei gewöhnlicher Temperatur zu erhaltende Hydrolyseprodukt dem Diaspor entspricht.

2. Kristallform. Makroskopisch erscheint das reine Aluminiumsulfid als eine asbestartige Masse verfilzter kleiner Nadeln. Mikroskopisch erkennt man häufig sternförmig gruppierte Nadelchen, die parallel zu ihrer Längsrichtung auslöschen. Bei einem besonders schönen, unter Atmosphärendruck erhaltenen Kristallaggregat war eine genauere Charakterisierung möglich, für die wir Herrn W. BRUHNS, Professor an der hiesigen Bergakademie, zu herzlichem Danke verbunden sind. Die untersuchte Probe bestand aus zwei Kristallarten, verwitterten und frischen. a) Die frischen Kristalle waren lange, gerade auslöschende Nadeln, spaltbar senkrecht zur Längsrichtung. Gegen den hexagonalen Charakter der Kristalle und ihres Isomorphismus mit Korund spricht somit nichts. Unter dieser Voraussetzung lassen sich die erkennbaren Flächen ansprechen als Basis, flache Pyramiden- bzw. Rhomboederflächen und steile Pyramidenflächen, sowie Prismenflächen. Die Kristalle sind vielfach taflig nach einer Prismenfläche. Parallel zur Basis verlaufen die zahlreichen Spaltungsrisse. Bisweilen wurden auch Kristallindividuen beobachtet, die als zugespitzte Nadelchen erscheinen; das würde auf das Vorhandensein sehr steiler Pyramidenflächen ohne Ausbildung der Basis schließen lassen. b) Zum Teil liegen auch verwitterte Kristalle vor, und die Verwitterung läßt sich während der mikroskopischen Betrachtung verfolgen. Die Aktion der Atmosphärenteilchen setzt in den Spaltrissen ein; die Risse werden erweitert und seitlich aufgebrochen; aus ihnen wachsen dann wiederum (sekundäre) Nadelchen hervor. Ein völlig verwitterter Kristall sieht wie mit Pelz besetzt aus. Die sekundären Nadelchen sind im Winkel von  $30-33^\circ$  zur Längsrichtung der Primärkristalle angeordnet. Da die Rhomboederfläche des Korunds zu dessen Vertikalrichtung einen Winkel von  $32^\circ 26'$  bildet, so ist hier wohl die Vermutung gerechtfertigt, daß die sekundären Kristalle sich parallel zur Rhomboederfläche orientieren. Die Auslöschung der sekundären Kristalle ist gerade. Der rein krystallographische Gesamtbefund läßt es nicht ausgeschlossen erscheinen, daß die sekundären Kristalle mit dem Diaspor,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , vergleichbar sind. Übrigens ähneln sie auch der „gewachsenen Tonerde“. Im Zusammenhang hiermit dürfte nach der mitgeteilten Analyse somit wohl die vorhin ausgesprochene Ansicht über die Natur der hydrolytischen Primärprodukte als zutreffend gelten.

Von einigen der Rohprodukte wurden Dünnschliffe hergestellt. Sie lassen mikroskopisch eine graugelbe Grundmasse von gerade auslöschenden, wirr durcheinanderliegenden Nadelchen erkennen, die rein kristallographisch gesprochen mit den sublimierten Nadelchen identisch sein können und es somit wohl sind, da ein grundsätzlicher chemischer Unterschied zwischen ihnen nicht besteht. Aluminiumsulfid kristallisiert also aus dem Schmelzflusse ebenso, wie aus dem Gaszustand. In einem Dünnschliffe konnte ein einziges Körnchen metallisches Aluminium wahrgenommen werden.

3. Dichte. Das spezifische Gewicht wurde auf zwei Wegen bestimmt. a) Nach der Schwebemethode. Man maß die Dichte eines Benzol-Acetylentetrabromidgemisches, in dem das reine Sulfid schwebte, nach der Pyknometermethode oder mit der WESTPHAL-REIMANNschen Wage. Drei verschiedene Substanzproben reiner Nadelchen gaben bei  $13^{\circ}$  übereinstimmend die Dichte  $d\ 13^{\circ}/13^{\circ} = 1.952$ . Ein kompaktes Stück verfilzter Nadelmasse gab  $d\ 13^{\circ}/13^{\circ} = 1.962$ ; eine ebensolche weitere Probe bei  $16^{\circ}$   $d\ 16^{\circ}/16^{\circ} = 2.065$ . b) Nach der Pyknometermethode, indem man dichte Stücke reinen Materials unter Benzol wog.  $d\ 13^{\circ}/13^{\circ} = 2.087$ . Als mittleres spezifisches Gewicht des sublimierten Sulfids kann man für Zimmertemperatur also 2.02 angeben mit dem Zusatze, daß dieser Wert innerhalb einiger Prozente von der zufälligen mechanischen Dichtigkeit des Stoffes abhängt.

Die Dichte eines Rohproduktes (Tabelle 2, Nr. II) ergab sich nach beiden Methoden bei  $13^{\circ}$  zu  $2.60 \pm 2\%$ , also kaum von der des Metalles verschieden. Da sich indessen dort, wo bei den Synthesen des Sulfids überschüssiges Aluminium übrig blieb, das Metall stets nach unten aus der Schmelze aussaigerte, so durfte sich für den Schmelzfluß das Dichteverhältnis von Metall zu Sulfid in entsprechender Weise verschieben.

MOURLLOT fand für ein kristallisiertes Aluminiumsulfid die Dichte 2.37.

4. Schmelzpunkt. Der Schmelzpunkt unseres reinen Aluminiumsulfids liefs sich durch Messung der Abkühlungsgeschwindigkeit nicht gut bestimmen. Man kann aus dem sublimierten Präparat einwandfreie Schmelzflüsse nicht herstellen, weil eine Hydrolyse durch anhaftende Feuchtigkeit beim Einschmelzen kaum zu vermeiden ist und außerdem das Sulfid stark das Porzellan angreift. Sehr bequem liefs sich indessen nach einer von W. BILTZ früher<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Z. anorg. Chem. 59 (1908), 274, Anordnung I.



erprobten Methode arbeiten, bei der eine kleine Menge der Substanz im Ofen während des Schmelzens mit dem Fernrohr beobachtet und gleichzeitig mit einem dünnen Pyrometer die Temperatur in unmittelbarer Nachbarschaft der Substanz gemessen wurde. Beim Anheizen der in einem Stickstoffstrom befindlichen Probe entwich zuerst stets ein wenig Schwefeldioxyd — es ist, wie gesagt, unmöglich die verfilzte Nadelmasse ganz frei von Feuchtigkeit und Luft zu bewahren. Die kleine Oxydkruste, die die Sulfidprobe dabei stellenweise erhält, schadet aber nicht viel, da, ehe die ganze Probe in den flüssigen Zustand übergegangen ist, eine Vermischung mit der unveränderten Hauptmenge und damit eine Schmelzpunkts-erniedrigung nicht zu befürchten steht. Im Mittel von 4 Beobachtungen fanden wir  $1100 \pm 10^\circ$ . Dem Schmelzen geht ein schwaches Sintern voraus. Unmittelbar nach dem Schmelzen bemerkt man schon Dampfentwicklung. Die Sublimation beginnt also schon bei der Schmelztemperatur.

Eine Kontrolle dieses Schmelzpunktes gestattete die Bestimmung der Schmelzpunkte einiger Rohprodukte verschiedenen Sulfidgehaltes nach der Methode der Abkühlungsgeschwindigkeiten. Es wurden meist zwei Abkühlungskurven aufgenommen: die erste wurde bezogen auf die analytisch ermittelte Zusammensetzung der eingebrachten Substanz; die zweite auf die nach dem Versuche ermittelte Zusammensetzung der erkalteten Schmelze. Man konnte so trotz der Veränderlichkeit der Substanz Erstarrungspunkte und Analysendaten erhalten, die sich aufeinander beziehen lassen.

Tabelle 3.

Gehalt an $\text{Al}_2\text{S}_3$ in %	Beginn d. Erstarrens in $^\circ$	Ende des Erstarrens in $^\circ$
100	1095 (extrapoliert)	—
92.0	1070	—
89.5	1044	951
82.2	1021	928
80.9	1016	900
73.0	997	—

Der Aluminiumsulfidgehalt der ersten Spalte ist aus dem Schwefelgehalt der Probe berechnet, wobei die Unsicherheit mit in Kauf genommen werden muß, die der freilich geringe Siliciumgehalt der Schmelze mit sich bringt; denn man weiß nicht, ob dies als Sulfid

oder Oxyd vorliegt. Die Erstarrungskurven entsprechen typisch dem Falle sich abscheidender Mischkristalle. Ein deutlicher Erstarrungsbeginn konnte aus der Richtungsänderung der Kurve stets abgelesen werden. Die Erstarrungsendpunkte waren, wie oft bei Mischkristallausscheidung, unscharf. Immerhin steht die Fähigkeit des Aluminiumsulfids, mit der Tonerde Mischkristalle zu bilden, in bester Harmonie mit dem kristallographischen Befund, und an dem Isomorphismus beider Stoffe dürfte nun nicht mehr zu zweifeln sein. Freilich ist die Mischbarkeit in festem Zustande keine unbegrenzte. Wie HOUDARD<sup>1</sup> fand, scheidet sich aus einem, viel Oxyd enthaltenden Aluminiumsulfidmagma kristallisierte Tonerde aus.

Ordnet man, wie dies in der Tabelle 3 geschehen ist, die Erstarrungspunkte nach abnehmendem Sulfidgehalt der Schmelze und extrapoliert man geradlinig über den Erstarrungspunkt der reichsten Schmelze hinaus auf die Aluminiumsulfidkonzentration 100, so findet man für den reinen Stoff den Schmelzpunkt 1095° in Übereinstimmung mit dem direkt gemessenen.

#### Über die Existenz von Aluminiummonosulfid.

Wie einleitend bemerkt, hatte REGELSBERGER aus Tonerde und Schwefel im elektrischen Ofen ein Präparat erhalten, aus dessen Analyse sich ein Gehalt von ca. 90% ALS berechnen liefs. Das Aluminiummonosulfid muß sich in Salzsäure unter Wasserstoffentwicklung lösen:  $2\text{ALS} + 6\text{HCl} = 2\text{AlCl}_3 + 2\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2$ . In der Tat hatte sich aus dem REGELSBERGERSchen Präparat ein brennbares Gas entwickelt; es war aber leider nicht geprüft worden, ob dies Wasserstoff oder Methan war. Da sich unter den Arbeitsbedingungen des Moissanofens auch Aluminiumkarbid bilden konnte, so war die Identifizierung dieses Gases der springende Punkt in der Frage nach der Existenz des Aluminiummonosulfids.

Diese Identifizierung erwies sich gegenwärtig als ganz besonders bequem, da wir jetzt in dem von BRUNCK<sup>2</sup> ausgearbeiteten Wasserstoffbestimmungsverfahren mittels kolloidalen Palladiums eine vortreffliche Methode zur Unterscheidung und Nebeneinanderbestimmung von Methan und Wasserstoff besitzen. Zur Aufsammlung der bei der Zersetzung der Präparate mit Salzsäure auftretenden Gase diente der bereits früher zur Analyse benutzte Apparat; nur wurde

<sup>1</sup> *Compt. rend.* **144** (1907), 1349.

<sup>2</sup> *Chem. Ztg.* **34** (1910), 1313.



an die letzte mit Jodkalium beschickte Waschflasche ein Azotometer angeschlossen und zwischen den Zersetzungskolben und die erste Waschflasche ein Dreiweghahn geschaltet. Man füllte zunächst den ganzen Apparat einschliesslich des Azotometers bei entsprechend gestelltem Dreiweghahn mit luftfreier Kohlensäure, stellte dann den Dreiweghahn so, dass die Waschflaschen abgeschlossen waren, füllte die Substanzprobe in den Erlenmeyerkolben, verdrängte die dabei eingetretene Luft durch Kohlensäure, deren Überschuss man durch das Dreiwegstück ins Freie entweichen liess, brachte den Dreiweghahn schliesslich in die Anfangsstellung und führte die Zersetzung mit Salzsäure aus. Das aufgesammelte, von Kalilauge nicht absorbierbare Gas wurde stets vollständig analysiert, und zwar bereitete man sich der Vorsicht halber zunächst aus einer grösseren Einwage soviel Gas, wie sicher zum Füllen des Azotometers reichte. Hatte man damit die Bestandteile des Gases in grösserem Massstabe einwandfrei festgestellt, so unterwarf man eine kleinere Substanzprobe der Analyse. Hierbei wurde alles überhaupt zu erhaltende Gas gesammelt, gemessen und vollständig analysiert; Sauerstoff wurde mit Pyrogallol oder Phosphor und Wasserstoff mit Palladium absorbiert. Methan wurde durch Verbrennen und Messen der entstandenen Kohlensäure bestimmt und Stickstoff wurde aus dem Sauerstoffgehalt nach dem Verhältnis der Gase in der Luft berechnet. Auf Grund der Gasanalyse und der Analyse des Rückstandes, sowie der Titration der Jodlösung konnte die Berechnung der Gesamtzusammensetzung der Proben erfolgen.

Da bei den aluminothermischen Synthesen des Aluminiumsulfids sehr hohe Temperaturen erreicht werden, so konnte man hoffen, bereits in unseren Rohprodukten kleine Mengen von Aluminiummonosulfid zu entdecken, sofern wirklich dieser Stoff bei hohen Temperaturen entsteht. Dass eine grössere Menge von Monosulfid bei den Synthesen nicht gebildet sein konnte, bewiesen die auf Sesquisulfid deutenden Analysen. Zur Untersuchung kam das Rohprodukt 1 (Tabelle 1) und das Rohprodukt 2 (Tabelle 2).

1. 0.4479 g Substanz gaben 7.1 ccm Gas von der Zusammensetzung:

4.8 ccm	Luft
2.3	„ H <sub>2</sub>
<hr/>	
7.1 ccm	

2. 2.1095 g Substanz gaben 26.3 ccm Gas von der Zusammensetzung:

5.2 ccm	Luft
21.1 „	H <sub>2</sub>
<hr/>	
26.3 ccm	

Dafs die Luft, die in kleiner Menge den Versuch übrighs durchaus nicht stört, nicht völlig auszuschliessen war, liegt an der feinpulverigen Beschaffenheit der Proben. Rechnet man den gefundenen Wasserstoff auf Normalbedingungen um und ermittelt man nach der Zersetzungsgleichung des Monosulfids daraus dessen prozentischen Anteil, so findet man für 1. 2.4% AlS, für 2. 4.7% AlS.

Man könnte den Einwand machen, der Wasserstoff rühre von beigemengtem metallischen Aluminium her. Indessen ist dazu die gefundene Menge wohl zu grofs; denn bei der mikroskopischen Durchmusterung der Dünnschliffe konnte nur in einem einzigen Falle ein Körnchen des Metalls entdeckt werden. Streng beweisend wirkt jedoch erst der folgende Versuch, bei dem Aluminiummonosulfid in grofser Menge, allerdings gleichzeitig mit Aluminiumcarbid entstand.

In einem mit Specksteinstopfen und Stickstoffzuleitungsrohr versehenen Schmelzrohr aus dichter Kohle wurden 7 g des Rohproduktes 2 20 Minuten lang auf ca. 2100° erhitzt. Die Erhitzung erfolgte in einem FRIEDRICHschen Kryptolofen mit 70 Amp. und 28 Volt. Die Temperatur wurde in einem Blindversuch bei gleicher Speisung des Ofens mit dem WANNERSchen Pyrometer bestimmt. Während des Versuches war dies nicht möglich, weil die Sulfiddämpfe den Einblick in die Schmelzmasse verhinderten. In dem Kohlerohr fand man nach Beendigung des Versuches unten eine helle, weifsgraue, leicht zu zerbröckelnde Masse. In einiger Entfernung darüber eine grauschwarze lockere Schicht, die z. T. faserig, z. T. aber kugelig zusammengeschmolzen war, untermengt mit weissen Partien. Es war dies sublimiertes Aluminiumsesquisulfid, das z. T. schon geschmolzen war. Über dieser Zone fand sich ganz wenig reines Sesquisulfid, das offenbar durch Resublimation aus dem ersten kohligen Sublimationsprodukt entstanden war. Das eigentliche Interesse beanspruchte der die Hauptmenge ausmachende Rückstand.

0.2939 g Substanz verbrauchten 101.25  $\frac{1}{10}$ -norm. Jodlösung und gaben 0.2219 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.0042 g SiO<sub>2</sub> und 19.8 ccm Gas von der Zusammensetzung:



3.8 ccm	Luft
7.6 „	H <sub>2</sub>
7.6 „	CH <sub>4</sub>
<hr/>	
19.0 ccm	

Hieraus berechnet sich ein Gehalt von 12% AlS und 4.9% Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> und die vollständige Zusammensetzung der Masse, wie folgt:

1.2 %	C	} als Karbid,
3.7 %	Al	
5.5 %	Al	} als Monosulfid,
6.5 %	S	
28.3 %	Al	} als Sesquisulfid,
48.7 %	S	
2.2 %	O <sub>2</sub>	} als Oxyd,
2.5 %	Al	
1.4 %	SiO <sub>2</sub> <sup>1</sup>	
<hr/>		
100.0 %	Al:S im Sesquisulfid = 1:1.46.	

Man sieht, daß der Gehalt an Monosulfid, vielleicht gleichzeitig günstig beeinflusst durch die reduzierende Wirkung des Kohlenstoffs, bei der Behandlung in sehr hoher Temperatur stark zunimmt. Da das Karbid des Aluminiums niemals Wasserstoff entwickelt, da ferner freies Aluminium in äquivalenter Menge hier völlig ausgeschlossen ist, so ist damit der Existenz eines niederen Aluminiumsulfids, und zwar im Verein mit dem Befunde REGELSBERGERS die des Monosulfids einwandfrei bewiesen.<sup>2</sup>

Es würde keine Schwierigkeiten machen auf dem betretenen Wege ein an Monosulfid angereichertes Produkt zu bereiten; der Versuch, ein reines zu erhalten, dürfte freilich an der Frage nach dem Gefäßmaterial einstweilen scheitern.

Was die physikalischen Eigenschaften des Aluminiummonosulfids betrifft, so konnten wir nur feststellen, daß es schwerer flüchtig, als das Sesquisulfid ist. Denn die Analyse des erwähnten

<sup>1</sup> Ob das Silicium als Karbid, Oxyd oder Sulfid vorliegt, ist nicht zu bestimmen und auch unwesentlich.

<sup>2</sup> Zitate von Anzeichen, die für die Existenz von Aluminiumoxydul sprechen, finden sich bei REGELSBERGER. Aus der seither erschienenen Literatur ist auf einen Versuch A. LUDWIGS hinzuweisen. *J. Amer. Chem. Soc.* 31 (1909), 1135, wonach unter sehr hohem Drucke angeblich AlO entstehen soll.

kohligen Sublimats lieferte nur 0.7% AlS und 0.5% Karbid, aber 59.5% S; es war also ein recht hochprozentiges Sesquisulfid.

Das Verhalten der Aluminiumschwefelverbindungen entspricht der Stellung des Metalls im periodischen System, soweit die unvollkommene Bekanntschaft mit den Eigenschaften der Sulfide der Nachbarelemente einen solchen Vergleich zulässt. Borsesquisulfid schmilzt bei  $310^{\circ}$  und ist leicht sublimierbar. Von den höheren Gliedern der Reihe wurde durch W. BILTZ das Lanthansulfid geprüft; es erwies sich bei  $1200-1250^{\circ}$  im Hochvakuum der Gaedepumpe als völlig unschmelzbar und unsublimierbar. Die Feuerbeständigkeit dieser Sesquisulfide wächst also mit steigendem Molekulargewicht. Die Existenz des Aluminiummonosulfids korrespondiert mit der des Siliciummonosulfids, das, soweit die vorliegenden Daten schließen lassen, ebenfalls schwerer flüchtig ist, als das Siliciumdisulfid. Von Interesse wäre in diesem Zusammenhange das Studium des Scandiumsulfids, dem ja dank der Arbeiten von R. J. MEYER gegenwärtig keine unüberwindlichen Schwierigkeiten entgegenstehen.

*Causthal i. H., Chemisches Laboratorium der Bergakademie.*

Bei der Redaktion eingegangen am 11. April 1911.



## Über die Entstehung von Oxydationsmittel in der atmosphärischen Luft bei Einwirkung von ultravioletten Strahlen.

Von

WITALIUS CHLOPIN.

Die grofse Fähigkeit ultravioletter Strahlen chemische Vorgänge hervorzurufen, ist schon seit langem bekannt. Was die chemische Wirkung dieser Strahlen auf die atmosphärische Luft anbetrifft, so finden wir den ersten Hinweis auf die mögliche Entstehung von Ozon unter diesen Bedingungen bei LENARD im Jahre 1900. Diese Beobachtung wurde von mehreren Forschern bestätigt. So schien die Tatsache festgestellt zu sein, als im Jahre 1908 BORDIER und NOGIER<sup>1</sup> in Lyon, denen auch der sonderbare ozonartige Geruch, welchen die Luft nach der Beleuchtung mit ultravioletten Strahlen, erhält, auffiel, eine Arbeit über die Ursache dieser Erscheinung veröffentlichten. Nach einer Reihe von Analysen kamen sie zum Schlusse, dafs die Luft keinerlei chemische Veränderungen erfährt, sondern dafs dieser Geruch auf die Ionisierung der Luft zurückzuführen wäre. Hierauf wurde mehrere Male auf die chemische Wirkung, welche diese Strahlen auf Wasser und verschiedene Gase ausüben, hingewiesen. Schon im Jahre 1909 zeigte M. KERNBAUM,<sup>2</sup> dafs das Wasser durch ultraviolette Strahlen bei längerer Einwirkung (10 Stunden) nach folgender Gleichung zersetzt wird:  $2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2$ . In demselben Jahre gelang es HENRI die Anwesenheit von Wasserstoffsuperoxyd im Wasser bereits nach einer 30 Minuten langen Einwirkung nachzuweisen, was auch wir nach unseren Versuchen behaupten können. Die Frage einer möglichen Entstehung von einem Oxydationsmittel erregte insbesondere Aufmerksamkeit, nachdem die aufserordentlich schädliche Wirkung ultravioletter Strahlen auf Mikroorganismen bekannt wurde. Im Jahre 1910 erscheint

<sup>1</sup> BORDIER et TH. NOGIER, „Recherches sur la cause de l'odeur prise par l'air soumis aux radiations ultra-violettes émises par la lampe à vapeur de mercure“. (*Compt. rend.* 10. Août 1908).

<sup>2</sup> MIROSLAW KERNBAUM, „Sur la décomposition de l'eau par les rayons  $\beta$  du radium et par les rayons ultra-violets. (*Le Radium*, Tome 6 N. 8, Août 1909.)

eine ganze Reihe von Arbeiten, die sich mit der chemischen Wirkung dieser Strahlen auf verschiedene Gase beschäftigen. So zeigten BERTHELOT und GAUDCHON,<sup>1)</sup> daß das Volumen chemisch vollständig reinen trockenen Sauerstoffs nach längerer Beleuchtung mit diesen Strahlen sich verkleinert, um etwa 2.6% und dabei der charakteristische Ozongeruch deutlich auftritt. Nach dreistündiger Einwirkung gelang es ihnen sogar die Anwesenheit des Ozons durch Oxydieren von metallischem Silber nachzuweisen. Trotzdem ist die Frage der Entstehung von Ozon in der atmosphärischen Luft, besonders in der sehr kurzen Zeit (einige Minuten), welche zur völligen Sterilisierung des Wassers nötig ist, noch nicht entschieden; es wird sogar von fast allen Forschern, die sich mit dieser Frage beschäftigt haben, das Gegenteil angenommen. Was das Anhydrid der salpetrigen Säure anbetrifft, so konnte seine Anwesenheit in der Luft nach Beleuchtung mit ultravioletten Strahlen bis jetzt m. W. nicht nachgewiesen werden. Alles oben erwähnte veranlafte uns eine Reihe von Versuchen anzustellen, um die Einwirkung ultravioletter Strahlen auf gewöhnliche, also von Feuchtigkeit nicht befreite Luft bei einer Dauer der Beleuchtung, die von der gewöhnlich zur Sterilisierung angewandten, nicht stark abweicht, festzustellen.

Zu unseren Versuchen benutzten wir einen kleinen, von WESTINGHOUSE zur Sterilisation des Trinkwassers im Hausgebrauch mit ultravioletten Strahlen, konstruierten Apparat. Als Lichtquelle diente eine Quarzlampe desselben Systems. Die Spannung betrug 110 Volt bei 5 Ampère Stromstärke. Der ganze Apparat blieb mit Luft gefüllt; diese konnte unbehindert von außen durch eine Öffnung in den Apparat eindringen, wurde darin eine Zeitlang der Einwirkung der Strahlen unterworfen und nachher mittels eines Rohres, welches unmittelbar unter der Lampe endete, durch eine andere Öffnung herausgesaugt, und durch eine ganze Reihe von Drechseln, mit verschiedenen Reagenzien gefüllten Waschapparaten, durchgelassen. Die Quarzlampe befand sich unmittelbar in der Luft, so daß die Fähigkeit der Strahlen vor ihrer Einwirkung auf die Luft durch nichts geschwächt wurde, da dieselben nur die Quarzwände der Lampe zu durchdringen brauchten. Hieraus ist ersichtlich, daß sich ein ziemlich konstanter Luftstrom bildete; es wurde durchschnittlich 35 l pro Stunde durchgesaugt, so daß die Luft nicht

<sup>1</sup> DANIEL BERTHELOT et HENRI GAUDCHON, „Effets chimiques des rayons ultra-violets sur les corps gazeux.“ (*Compt. rend.* 9. Mai 1910.)



länger als einige Minuten der unmittelbaren Einwirkung ultravioletter Strahlen ausgesetzt blieb. Die Luft wurde auf das mögliche Vorhandensein von Wasserstoffsuperoxyd, Ozon und Anhydrid der salpetrigen Säure untersucht. Zum qualitativen Nachweis dienten folgende Reagenzien:

1. Jodkaliumstärkepapier von SCHÖNBEIN.
2. Tetra-methyl-para-phenylendiaminpapier von WURSTER.
3. Ursolpapier von G. W. CHLOPIN.<sup>1</sup>
4. Eine neutrale Lösung von Jodkaliumstärke.
5. Titansulfatlösung, hergestellt durch Schmelzen von 0.2 g Titandioxyd mit Kaliumbisulfat und Auslaugen mit kalter verdünnter Schwefelsäure.
6. Metallisches Silber, angeätzt mit Salpetersäure und abgetrocknet.
7. Eine Lösung von Meta-phenylendiamin, enthält 0.1 g Reagenz in 10 ccm destilliertem Wasser, angesäuert mit 10 ccm 10%iger Schwefelsäure.
8. Das Reagenz von GRIESS: 0.2 g  $\alpha$ -Naphtylamin, 0.5 g Sulfanilsäure, gelöst in 12%iger Essigsäure.

Da gleich bei den ersten Versuchen die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd mit Titansulfat zweifellos nachgewiesen werden konnte, so lenkten wir unsere Aufmerksamkeit ganz besonders auf das Ozon. Um die kleinen Mengen von Ozon neben Wasserstoffsuperoxyd nachzuweisen, gebrauchten wir nicht nur metallisches Silber, welches im allgemeinen nicht genügend empfindlich ist, sondern noch einige andere Methoden. Wir benutzten die verschiedene Empfindlichkeit einiger Reagenzien gegen Ozon und gegen Wasserstoffsuperoxyd. Z. B.: lassen sich mit Titansulfat viel schneller kleinere Mengen von Wasserstoffsuperoxyd nachweisen, als mit neutraler Jodkaliumlösung, auf welche Wasserstoffsuperoxyd nur äußerst langsam einwirkt. Das Gegenteil weist das Ozon auf, welches mit Titansulfat gar nicht, mit Jodkaliumlösung dagegen sehr schnell reagiert. Ebenso verhalten sich Jodkaliumstärkepapier von SCHÖNBEIN und Ursolpapier von CHLOPIN gegenüber diesen zwei Oxydationsmitteln. Ersteres wird selbst von kleinen Mengen Wasserstoffsuperoxyd sehr rasch angegriffen, Ursolpapier dagegen nur sehr langsam und dabei nur bei bedeutender Konzentration des Wasserstoffsuperoxyds.

---

<sup>1</sup> Dr. G. W. CHLOPIN, „Ein neues Reagenz auf Ozon“. (*Zeitschr. f. Untersuchung d. Nahrungs- u. Genussmittel* 1902, 21.)

Werden diese beiden Papiere der Wirkung des Ozons ausgesetzt, so ist die Empfindlichkeit des Ursolpapiers eine bedeutendere. Außerdem machten wir zum qualitativen Nachweis des Ozons in Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd Gebrauch von der Methode, welche im Jahre 1896 von ENGLER und WILD<sup>1</sup> vorgeschlagen wurde, und die auf der Zersetzbarkeit des Wasserstoffsuperoxyds mittels fein zerteilter Chromsäure beruht. Die Resultate unserer Experimente sind in den folgenden Tabellen zusammengefaßt:

#### Versuch I.

In die erste Waschflasche wurden 100 ccm destilliertes Wasser, 10 ccm 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub>ige Schwefelsäure und 5 ccm einer Titansulfatlösung gegeben, in die zweite 100 ccm destilliertes Wasser, 10 ccm 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub>ige Jodkaliumlösung und etwas Stärke. Nachher wurden durch die Waschflaschen in der oben angegebenen Reihenfolge ein Luftstrom aus dem Apparate durchgeleitet und die etwa eintretenden Reaktionen beobachtet. Die Luft wurde der Wirkung der Strahlen ausgesetzt.

Zeit in der der Luftstrom durchgelassen wurde	Erste Waschflasche (Titansulfatlösung)	Zweite Waschflasche (Neutr. Jodkaliumstärkelösg.)
5 Minuten	Ohne Veränderung	Schwache Bläuung
6 „	„	Bläuung
10 „	„	Intensive blaue Farbe
15 „	Schwache Farbenänderung	„
20 „	Schwach gelbe Färbung	Dunkelblaue Färbung
30 „	Deutliche Gelbfärbung	„

#### Erster Kontrollversuch.

Während einer halben Stunde wurde durch die Waschflaschen mit denselben Reagenzien gewöhnliche mit ultravioletten Strahlen nicht beleuchtete Luft hindurchgeleitet. Es fand keine Farbenänderung statt.

#### Zweiter Kontrollversuch.

Durch dieselben Reagenzien wurde ein Strom von Wasserstoffsuperoxyd durchgeleitet, und die etwa eintretenden Reaktionen beobachtet. Der Versuch wurde in folgender Weise angestellt: In die eine Waschflasche wurde eine bestimmte Wasserstoffsuperoxydlösung gegossen, und die Flasche wurde der Reihe nach entweder mit einer Waschflasche mit Titansulfatlösung, oder mit einer mit

<sup>1</sup> ENGLER und WILD, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 29 (1896), 1940.



Jodkaliumstärkelösung verbunden. Die Lösungen wurden ganz ebenso, wie in Versuch I hergestellt. Nachher wurde ein Strom gewöhnlicher Luft durch die Waschflaschen hindurchgelassen, so daß die Luft zuerst durch die Wasserstoffsuperoxydlösung und dann durch eines von den oben erwähnten Reagenzien hindurchging.

Zeit, in der der Strom von Wasserstoffperoxyd durchgeleitet wurde	Waschflasche mit Titansulfatlösung	Waschflasche mit neutraler Jodkaliumstärkelösung
5 Minuten	Ohne Veränderung	Ohne Veränderung
10 „	Schwache Gelbfärbung	„
15 „	Gelbfärbung	„
20 „	Intensive gelbe Farbe	„
25 „	„	„
30 „	„	„
40 „	„	„

### Versuch II.

Die Luft wurde wie im Versuch I der Wirkung ultravioletter Strahlen ausgesetzt. In der ersten Waschflasche befinden sich Jodkaliumstärkepapier von SCHÖNBEIN und Ursolpapier von CHLOPIN, in der zweiten eine neutrale Jodkaliumstärkelösung.

Zeit, in der der Luftstrom durchgeleitet wurde	Erste Waschflasche Papier von	Zweite Waschflasche, neutrale Jodkaliumlösung
	SCHÖNBEIN	CHLOPIN
1/2 Minute	Farblos	Schwache Färbung
1 „	Bläuung an d. Rändern	Bläuung
5 „	Blau	Bläuung

### Dritter Kontrollversuch.

Die beiden oben erwähnten Papiere wurden eine Zeitlang der Wirkung von Wasserstoffsuperoxyd unterworfen und die auftretende Farbenänderung beobachtet. Der Versuch wurde in derselben Weise wie der zweite Kontrollversuch angestellt mit dem Unterschied, daß die Waschflasche mit Wasserstoffsuperoxydlösung mit einer Waschflasche, in welcher die beiden Papiere sich befanden, verbunden wurde.

Zeit, in der der Strom von Wasserstoffperoxyd durchgeleitet wurde	Papier von
	SCHÖNBEIN
1—2 Minuten	Bläuung an d. Rändern
5 „	Bläuung
10 „	„
15 „	Blau
20 „	„

### Versuch III.

In der Waschflasche befinden sich Jodkaliumstärkepapier von SCHÖNBEIN, Tetramethyl - para - phenyldiaminpapier von WURSTER, Ursolpapier von CHLOPIN und eine mit Salpetersäure angeätzte und getrocknete Silberplatte. Die Luft wurde wie im Versuch I der Wirkung der Strahlen unterworfen.

Zeit, in der der Luftstrom durchgel. wurde	SCHÖNBEIN	Papier von WURSTER	CHLOPIN	Silber
1 Minute	Bläuung	Violette Färbg.	Bläuung	Ohne Änderung
3 „	„	Bläuung	„	Ohne Veränderg.
5 „	„	„	Blau	„
30 „	Blau	Blau	„	Schwache braune Flecken
45 „	„	„	Blaugraue Farbe	Braune Fleck.
1 Stunde	„	„	„	Braunblaue Flecken

### Versuch IV.

In die Waschflasche wurde neutrale Jodkaliumstärkelösung gegossen, der Luftstrom wurde vorher durch ein U-förmiges Rohr, gefüllt mit feinzerteilter Chromsäure, durchgeleitet. Die Luft wurde der Einwirkung von ultravioletten Strahlen unterworfen.

Zeit in der der Luftstrom durchgelassen wurde	Waschflasche mit neutraler Jodkaliumlösung
5 Minuten	Bläuung
10 „	Intensiv blaue Farbe

### Vierter Kontrollversuch.

Dieser Kontrollversuch diente zur Feststellung der vollständigen Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd durch Chromsäure. Der Kontrollversuch wurde ebenso wie der Versuch IV angestellt, nur mit dem Unterschiede, daß die Waschflasche mit neutraler Jodkaliumstärkelösung durch eine solche mit Titansulfatlösung ersetzt wurde. Während einer halben Stunde konnten keine Spuren von Wasserstoffperoxyd entdeckt werden.

### Fünfter Kontrollversuch.

Ein Strom von gewöhnlicher der Wirkung der ultravioletten Strahlen nicht unterworfenen Luft wurde durch ein U-förmiges, mit feinzerteilter Chromsäure gefülltes Rohr und nachher durch eine neutrale Jodkaliumstärkelösung durchgeleitet. Während einer halben Stunde konnte keine Farbenänderung wahrgenommen werden.



### Versuch V.

In eine Waschflasche wurden 100 ccm destilliertes Wasser und 5 ccm Reagenz von GRIESS gegossen und ein Luftstrom durchgeleitet. Die Luft wurde wie im Versuch I der Wirkung ultravioletter Strahlen ausgesetzt.

Zeit, in der der Luftstrom durchgeleitet wurde	Waschflasche mit Reagenz von GRIESS
5 Minuten	Ohne Veränderung
10 „	„
20 „	„
30 „	„

### Versuch VI.

In zwei Waschflaschen wurden je 100 ccm  $\frac{1}{100}$  normale Natronlauge gegossen und ein Luftstrom durchgelassen. Nachdem dies geschehen war, wurden beide Lösungen zusammengegossen, und zu einem Teil derselben 10 ccm 10%ige Schwefelsäure und 2 ccm Metaphenylendiamin, zum anderen 5 ccm 5%ige Essigsäure und 5 ccm Reagenz von GRIESS gegeben. Die Luft wurde wie im Versuch I der Wirkung der Strahlen unterworfen.

Zeit, in der der Luftstrom durchgeleitet wurde	Meta-phenylendiamin	Reagenz von GRIESS
1 Stunde	Keine Färbung	Nach 10 Min. Rosafärbung
2 Stunden	„	Deutliche Rosafärbung
5 „	Deutliche Gelbfärbung	Die Lösung färbt sich sofort rosa, nachher rot

### Sechster Kontrollversuch.

Durch dieselben Lösungen von Natronlauge wurde 5 Stunden lang ein Strom gewöhnlicher Luft durchgeleitet. Nachdem dies geschehen war, wurde, wie oben geschildert, auf Nitrite mittels Meta-phenylendiamin und dem Reagenz von GRIESS geprüft. Es wurden aber keine Spuren davon entdeckt.

Alle oben erwähnten Experimente erlauben uns folgende Schlüsse zu ziehen:

1. In gewöhnlicher, von Feuchtigkeit nicht befreiter, atmosphärischer Luft finden selbst bei kurzer, einige Minuten nicht übersteigender Einwirkung ultravioletter Strahlen chemische Vorgänge statt, und zwar entstehen dabei:

- a) Wasserstoffsuperoxyd,
- b) Ozon,

c) Anhydrid der salpetrigen Säure, letzteres in sehr geringen Quantitäten.

2. Die Bildung der Oxydationsmittel in der atmosphärischen Luft unter diesen Bedingungen ist eine so bedeutende, daß sie leicht durch einfache chemische Methoden nachgewiesen werden kann.

Die quantitative Bestimmung dieser Vorgänge wird zurzeit noch ausgearbeitet. Vorläufig kann man sagen, daß die Menge des sich bildenden „aktiven“ Sauerstoffs in der atmosphärischen Luft einige Milligramm pro 1 cbm beträgt.

*St. Petersburg, Hygienisches Institut von Prof. G. W. Chlopin, 9. März 1911.*

Bei der Redaktion eingegangen am 10. April 1911.



# Zur Kenntnis des Gleichgewichtes



Von

W. HERZ.

Im Anschluß an eine vor kurzem von mir veröffentlichte Gleichgewichtsstudie über die Einwirkung von Natriumkarbonat auf Strontiumsulfat<sup>1</sup> habe ich einige Versuche über die Umsetzung



angestellt.

Überschüssiger Gips wird mit Natriumkarbonatlösungen von bekanntem Gehalt bei 25° bis zur Einstellung des Gleichgewichtes geschüttelt, worauf in einem abpipettierten Quantum der geklärten Lösung der Karbonatgehalt titrimetrisch festgestellt wird. Aus der Anfangs- und Endkonzentration des Natriumkarbonats lassen sich die Natriumsulfat- und -karbonatmengen des Gleichgewichtes berechnen.

I.  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  mit Natriumkarbonatlösung 0.677-norm.<sup>2</sup>

In 10 ccm der Gleichgewichtslösung sind 0.32 Millimole  $\frac{\text{Na}_2\text{CO}_3}{2}$ .

In 10 ccm der Gleichgewichtslösung sind 6.45 Millimole  $\frac{\text{Na}_2\text{SO}_4}{2}$ .

II.  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  mit Natriumkarbonatlösung 0.929-norm.

In 10 ccm der Gleichgewichtslösung sind 0.48 Millimole  $\frac{\text{Na}_2\text{CO}_3}{2}$ .

In 10 ccm der Gleichgewichtslösung sind 8.81 Millimole  $\frac{\text{Na}_2\text{SO}_4}{2}$ .

III.  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  mit Natriumkarbonatlösung 1.35-norm.

In 10 ccm der Gleichgewichtslösung sind 0.72 Millimole  $\frac{\text{Na}_2\text{CO}_3}{2}$ .

In 10 ccm der Gleichgewichtslösung sind 12.78 Millimole  $\frac{\text{Na}_2\text{SO}_4}{2}$ .

<sup>1</sup> Z. anorg. Chem. 68, 69.

<sup>2</sup> Die Normalität bezieht sich auf  $\frac{\text{Na}_2\text{CO}_3}{2}$ .

IV.  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  mit Natriumkarbonatlösung 1.855-norm.

In 10 ccm der Gleichgewichtslösung sind 0.96 Millimole  $\frac{\text{Na}_2\text{CO}_3}{2}$ .

In 10 ccm der Gleichgewichtslösung sind 17.59 Millimole  $\frac{\text{Na}_2\text{SO}_4}{2}$ .

Der anfänglichen Umsetzungsgleichung entspricht die Konstante des Massenwirkungsgesetzes (vgl. dazu die Bemerkungen in meiner am Beginn zitierten Abhandlung)

$$\frac{[\text{Na}_2\text{CO}_3]}{[\text{Na}_2\text{SO}_4]}.$$

Diese Quotienten betragen in der Reihenfolge der Versuche: 0.050; 0.054; 0.054; 0.054.

Während diese Werte vorzüglich stimmen, zeigten sich bei höheren Konzentrationen der angewandten Karbonatlösungen Abweichungen und Unregelmäßigkeiten. Diese Erscheinung kann wohl nur dadurch erklärt werden, daß sich die Zusammensetzung des Bodenkörpers ändert; die experimentellen Grundlagen zur Klärung dieser Verhältnisse liegen bereits vor in einer wertvollen Abhandlung von WEGSCHEIDER,<sup>1</sup> der ausführlich die Bildung und Existenzbedingungen des Gaylussits  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  dargelegt und bei seinen Untersuchungen auch beobachtet hat, daß Umhüllungen der Salze Gleichgewichtstörungen veranlassen können, ganz ähnlich wie ich es auch bei den Gipsgleichgewichtssystemen beobachtet habe.

Das mich beschäftigende Gleichgewicht läßt sich auch auf umgekehrtem Wege, d. h. durch Umsetzung von Calciumkarbonat durch Natriumsulfat erreichen.

Calciumkarbonat mit Natriumsulfatlösung 0.25-norm.

In 10 ccm der Gleichgewichtslösung sind 0.13 Millimole  $\frac{\text{Na}_2\text{CO}_3}{2}$ .

In 10 ccm der Gleichgewichtslösung sind 2.37 Millimole  $\frac{\text{Na}_2\text{SO}_4}{2}$ .

$$\frac{[\text{Na}_2\text{CO}_3]}{[\text{Na}_2\text{SO}_4]} = 0.055.$$

Dieses Ergebnis steht mit den obigen Quotienten in bester Übereinstimmung. Wählt man stärkere Natriumsulfatlösungen, so

<sup>1</sup> Lieb. Ann. Chem. 351, 87.



wurden die Quotienten dauernd kleiner; es treten also auch hier Störungen auf, die wahrscheinlich auf dieselben Ursachen zurückzuführen sind, die ich eben erwähnt habe.

Die angegebenen Konstanten sind erheblich größer als sich nach dem Löslichkeitsverhältnis des Calciumsulfats und -karbonats erwarten läßt. Wahrscheinlich spielen die Doppelsalzbildung und Löslichkeitsbeeinflussungen der im System vorhandenen Salze (wohl unter Mitwirkung von Spuren  $\text{CO}_2$ ) dabei eine bestimmende Rolle.

*Breslau, Pharmazeutisches Institut der Universität, den 12. April 1911.*

Bei der Redaktion eingegangen am 13. April 1911.

# Über das Kaliumbariumorthosulfarsenat, $\{K\text{BaAsS}_4 + 6\text{H}_2\text{O}\}$ , $\{K_3\text{AsS}_4 + \text{Ba}_3\text{As}_2\text{S}_8 + 18\text{H}_2\text{O}\}$ .

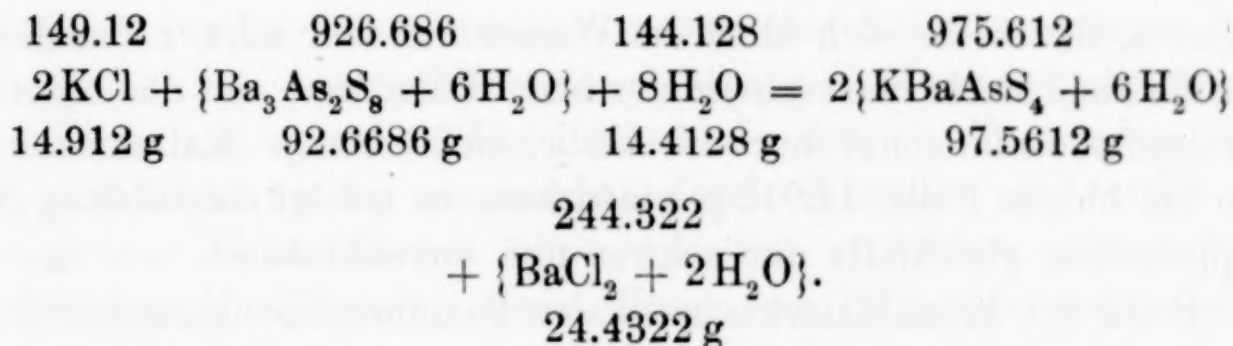
Von

EMANUEL GLATZEL.

## 1. Darstellung.

Ersetzt man in der Orthosulfarsensäure,  $\text{H}_3\text{AsS}_4$ , ein Atom Wasserstoff durch ein Atom Kalium, die beiden anderen durch ein Atom Barium, so erhält man das Kaliumbariumorthosulfarsenat,  $\text{KBaAsS}_4$ . Dieses Doppelsalz kristallisiert mit 6 Molekülen Wasser, weshalb ihm die Formel  $\{K\text{BaAsS}_4 + 6\text{H}_2\text{O}\}$  zukommt, die verdreifacht die Form  $\{K_3\text{Ba}_3\text{As}_3\text{S}_{12} + 18\text{H}_2\text{O}\}$  oder  $\{K_3\text{AsS}_4 + \text{Ba}_3\text{As}_2\text{S}_8 + 18\text{H}_2\text{O}\}$  annimmt.

Das Kaliumbariumorthosulfarsenat läßt sich durch Einwirkung von Kaliumchlorid auf das normale Bariumorthosulfarsenat,  $\{\text{Ba}_3\text{As}_2\text{S}_8 + 6\text{H}_2\text{O}\}$ , dessen Darstellung von mir im 70. Bande dieser Zeitschrift beschrieben wurde,<sup>1</sup> im Sinne folgender Gleichung gewinnen:



Hierin bedeuten, wie in der nächsten Gleichung, die über den Formeln angegebenen Zahlen die einfachen Molekulargewichte der betreffenden Körper oder Multipla derselben, die unter diesen befindlichen Gewichtsmengen den zehnten Teil davon in Gramm ausgedrückt. Bei der Berechnung wurde gemäß den Vorschlägen des internationalen Atomgewichtsausschusses pro 1911  $\text{K} = 39.10$ ,

<sup>1</sup> *Z. anorg. Chem.* **70** (1911), 86—92: „Über das normale Bariumorthosulfarsenat,  $\{\text{Ba}_3\text{As}_2\text{S}_8 + 6\text{H}_2\text{O}\}$ “.

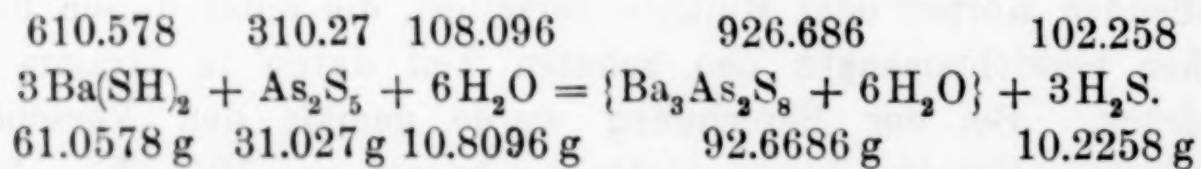


Cl = 35.46, Ba = 137.37, As = 74.96, S = 32.07, H = 1.008 und O = 16 gesetzt.

Bei der Darstellung verfährt man zweckmäfsig folgendermafsen: Obiger Gleichung entsprechend zerreibt man möglichst fein 92.6686 g oder rund 93 g kristallisiertes normales Bariumorthosulfarsenat,  $\{\text{Ba}_3\text{As}_2\text{S}_8 + 6\text{H}_2\text{O}\}$ , mischt hierzu eine gleiche Gewichtsmenge Kaliumchlorid, KCl, eine Menge also, die 6.21 mal gröfser als die durch die Gleichung verlangte ist, bringt das Gemisch in eine ca. 2 l fassende Porzellanschale, übergiefst es mit  $1\frac{1}{2}$  l Wasser und erhitzt nunmehr die Schale auf dem Drahtnetze. Hierbei wirkt das Kaliumchlorid sehr schnell auf das Bariumorthosulfarsenat unter Bildung des gewünschten Doppelsalzes ein, und man erhält in kurzer Zeit eine ziemlich klare Lösung. Diese erwärmt man so lange weiter, bis ihr Volumen noch ungefähr 1 l beträgt, befreit sie dann durch Filtration von einem kleinen Rückstande und stellt das Filtrat zur Kristallisation beiseite. Nach 12—18 Stunden hat sich das Kaliumbariumorthosulfarsenat,  $\{\text{KBaAsS}_4 + 6\text{H}_2\text{O}\}$ , in schönen Kristallen ausgeschieden. Man giefst nunmehr die Mutterlauge ab und trocknet die Kristalle in bekannter Weise. Ihr Gewicht beträgt rund 70 g. Da nach obiger Gleichung aus 92.6686 g normalem Bariumorthosulfarsenat 97.5612 g des Doppelsalzes entstehen müfsten, beträgt die Ausbeute 71.75% der Theorie.

Zerreibt man bei der Darstellung die Kristalle des normalen Bariumorthosulfarsenats nicht oder nur unvollkommen, so wird letzteres, da es für sich allein im Wasser nur sehr schwer löslich ist, vom Kaliumchlorid nur schwer zersetzt. Läßt man auf das normale Bariumorthosulfarsenat nur die theoretische Menge Kaliumchlorid, also im obigen Falle 14.912 g, einwirken, so erfolgt die Bildung des Doppelsalzes gleichfalls nur schwer und unvollkommen.

Statt des kristallisierten normalen Bariumorthosulfarsenats läfst sich bei der Darstellung des Doppelsalzes auch die Lösung verwenden, aus der sich das Bariumorthosulfarsenat im Sinne folgender Gleichung aus Bariumsulfhydrat und Arsenpentasulfid bildet:



Die Herstellung einer solchen Lösung ist in der oben angeführten Abhandlung „über das normale Bariumorthosulfarsenat“ auf den Seiten 89 und 90 genau beschrieben.

Geht man von den dort angegebenen Gewichtsmengen aus, so enthält diese Lösung theoretisch 92.6686 g Bariumorthosulfarsenat und besitzt ein Volumen von 1500—1200 ccm. Zu dieser Lösung setzt man, während sie noch heiß ist, und bevor sich das Bariumorthosulfarsenat in Kristallen ausgeschieden hat, so viel festes Kaliumchlorid, als sie theoretisch Bariumorthosulfarsenat enthält, also 92.6686 g oder rund 93 g, erwärmt sie so lange weiter bis ihr Volumen ca. 1 l beträgt, filtriert sie hierauf ab und stellt das Filtrat zur Kristallisation beiseite. Nach 12—18 Stunden haben sich aus ihr rund 95 g des Doppelsalzes, das sind 97.37% der theoretischen Menge abgeschieden.

Da 70 g des Doppelsalzes gebildet werden, wenn man rund 93 g festes kristallisiertes normales Bariumorthosulfarsenat verwendet, zu deren Darstellung die doppelte bis dreifache Menge obiger Lösung erforderlich ist, weil aus einer solchen Lösung nur die Hälfte bis ein Drittel der theoretischen Menge in festen Kristallen gewonnen werden kann, da sich aber 95 g des Doppelsalzes bilden, sofern man obige Lösung zu seiner Bereitung benutzt, so wird man bei der Darstellung des Kaliumbariumorthosulfarsenats zweckmäßig von der Lösung und nicht von dem fertigen kristallisierten Bariumorthosulfarsenat ausgehen.

## 2. Umkristallisieren des Doppelsalzes.

Das Kaliumbariumorthosulfarsenat läßt sich leicht umkristallisieren. Zu dem Zweck übergießt man das Rohsalz in einer Porzellanschale mit der fünffachen Gewichtsmenge Wasser, löst es durch Erwärmen auf, entfernt den Rückstand, der bei Verwendung von 100 g Rohsalz 5—8 g ausmacht, durch Filtration und stellt das Filtrat zur Kristallisation hin. Aus ihm entstehen sehr schnell schöne körnige Kristalle, deren Menge ca. 70% des angewandten Rohsalzes beträgt.

## 3. Eigenschaften.

Das Kaliumbariumorthosulfarsenat bildet schöne, gut ausgebildete Kristalle, die im frischen Zustande vollkommen durchsichtig und wasserhell sind, an der Luft liegend weiß oder hellgelb werden, im Wasser leicht löslich sind, beim Erhitzen im Reagenzglas unter Abgabe des Kristallwassers sich gelb färben und durch Säuren unter Abscheidung von Arsenpentasulfid zersetzt werden.



#### 4. Gang der Analyse.

Zur Bestimmung des Kalium-, Barium- und Arsengehaltes wurde genau 1 g des Doppelsalzes im Wasser gelöst, zur Lösung Salzsäure gesetzt, das hierbei entstandene Arsenpentasulfid abfiltriert, vom Filtrum gespült und durch einige Tropfen Brom und mit konzentrierter Salpetersäure in Arsensäure übergeführt. Die Arsensäure wurde mit Ammoniumhydroxyd übersättigt, mit Magnesia-mischung als Ammonium-Magnesiumarsenat gefällt, dieses abfiltriert und durch vorsichtiges Erhitzen in Magnesiumpyroarsenat umgewandelt, woraus sich der Arsengehalt der Verbindung ergab. Aus dem Filtrat vom Arsenpentasulfid wurde der Schwefelwasserstoff durch Erwärmen verjagt, dann das Barium durch Schwefelsäure als Bariumsulfat abgeschieden, dieses filtriert und dessen Gewicht bestimmt. Darauf wurde das Filtrat vom Bariumsulfat möglichst zur Trocknis abgedampft, die überschüssig verwendete Schwefelsäure abgeraucht und schliesslich die zurückgebliebene Masse, die aus Monokaliumsulfat bestand, durch Übersättigen mit Ammoniumhydroxyd und darauf folgendes Abdampfen und Glühen in Dikaliumsulfat übergeführt, aus dessen Gewicht sich der Kaliumgehalt des Doppelsalzes ergab.

Der Schwefel- und Kristallwassergehalt wurde in derselben Weise festgestellt, wie dies beim normalen Bariumorthosulfarsenat geschehen war. Genaue Angaben hierüber finden sich in der wiederholt erwähnten Abhandlung über das normale Bariumorthosulfarsenat auf S. 91.

#### 5. Ergebnisse der Analysen.

In folgender Tabelle sind die Resultate zweier Analysen übersichtlich zusammengestellt. Das hierzu benutzte Material rührte

1.		2.		3.
1 g Substanz lieferte bei Analyse:		Aus 1. gefund. prozent. Gehalt der Substanz an Kalium, Barium, Arsen, Schwefel und Wasser:		Nach der Formel: $\{KBaAsS_4 + 6H_2O\}$ berechnete proz. Zusammensetzung des Doppelsalzes:
I.	II.	I.	II.	
0.1805 g $K_2SO_4$	0.1773 g $K_2SO_4$	8.10% K	7.96% K	8.01% K
0.4750 g $BaSO_4$	0.4795 g $BaSO_4$	27.95% Ba	28.22% Ba	28.16% Ba
0.3290 g $Mg_2As_2O_7$	0.3253 g $Mg_2As_2O_7$	15.88% As	15.70% As	15.37% As
1.9337 g $BaSO_4$	1.9268 g $BaSO_4$	26.57% S	26.47% S	26.30% S
0.2193 g $H_2O$	0.2187 g $H_2O$	21.93% $H_2O$	21.87% $H_2O$	22.16% $H_2O$
		100.43%	100.22%	100.00%

von zwei verschiedenen Präparaten her, die durch Umkristallisieren gereinigt worden waren. Bei der Berechnung wurde  $K = 39.10$ ,  $S = 32.07$ ,  $O = 16$ ,  $Ba = 137.37$ ,  $Mg = 24.32$ ,  $As = 74.96$  und  $H = 1.008$  gesetzt.

### Zusammenfassung.

Das Kaliumbariumorthosulfarsenat läßt sich durch Einwirkung einer wässerigen Lösung von Kaliumchlorid auf normales Bariumorthosulfarsenat darstellen, wobei es sich besonders leicht bildet, wenn die Gewichtsmengen von Kaliumchlorid und Bariumorthosulfarsenat gleich sind. Die Kristalle des Bariumorthosulfarsenats, die im Wasser nur sehr schwer löslich sind, sind vorher möglichst fein zu zerreiben. Zweckmäßig benutzt man bei der Darstellung dem Gewichte nach rund 15—16 mal mehr Wasser als normales Bariumorthosulfarsenat. Man dampft die Lösung passend auf zirka Zweidrittel des ursprünglichen Volumens ein und erhält aus ihr eine Ausbeute von rund 72% der Theorie. Verwendet man bei der Bereitung des Doppelsalzes nur so viel Kaliumchlorid, als der Bildungsgleichung dieses Körpers aus Kaliumchlorid und Bariumorthosulfarsenat entspricht, oder zerreibt man die Kristalle des Bariumorthosulfarsenats nicht oder nur unvollkommen, so entsteht das Doppelsalz nur sehr schwer und nur zum Teil.

Statt des kristallisierten normalen Bariumorthosulfarsenats läßt sich mit Vorteil die Lösung verwenden, die man durch Sättigen einer Bariumsulfhydratlösung mit Arsenpentasulfid erhält, aus der beim Stehen das normale Bariumorthosulfarsenat herauskristallisieren würde. Zu einer solchen Lösung, die rund 15 mal mehr Wasser als theoretisch Bariumorthosulfarsenat enthält, fügt man, noch bevor sich das Bariumorthosulfarsenat in Kristallen abgeschieden hat, soviel Kaliumchlorid hinzu, als die Gewichtsmenge des Bariumorthosulfarsenats beträgt, die aus einer solchen Lösung theoretisch entstehen könnte, und dampft sie auf ungefähr Zweidrittel ihres ursprünglichen Volumens ein. Aus einer solchen Lösung erhält man eine fast theoretische Ausbeute des Doppelsalzes.

Das Kaliumbariumorthosulfarsenat läßt sich leicht umkristallisieren, zu welchem Zweck man es passend durch Erwärmen in der fünffachen Gewichtsmenge Wasser löst. Aus einer solchen Lösung gewinnt man ungefähr 70% des angewandten Salzes wieder.

Das Kaliumbariumorthosulfarsenat bildet im frischen Zustande



schöne, wohl ausgebildete, wasserhelle, körnige Kristalle, die an der Luft liegend weiß oder gelblich werden, im Wasser leicht löslich sind, durch Säuren unter Abscheidung von Arsenpentasulfid zersetzt werden und beim Erhitzen im Reagenzglase unter Kristallwasserabgabe ein gelbes Pulver liefern.

Dem Kaliumbariumorthosulfarsenat kommt die chemische Formel  $\{KBaAsS_4 + 6H_2O\}$  zu, die verdreifacht die Form  $\{K_3Ba_3As_3S_{12} + 18H_2O\}$  oder  $\{K_2AsS_4 + Ba_3As_2S_8 + 18H_2O\}$  annimmt.

*Breslau, Chem. Laboratorium der städt. Oberrealschule, den 5. April 1911.*

Bei der Redaktion eingegangen am 10. April 1911.

## Zur Frage über die Verbindungen des Silbers mit Cadmium.

Von

G. J. PETRENKO und A. S. FEDOROW.

Mit 1 Figur im Text und 1 Tafel.

Auf Grund der thermischen und mikroskopischen Untersuchungen haben wir die Existenz der Verbindungen  $\text{AgCd}_4$ ,  $\text{AgCd}_3$ ,  $\text{Ag}_2\text{Cd}_3$  und  $\text{AgCd}$  angenommen.<sup>1</sup> Wie bekannt, nehmen auch BRUNI und QUERCIGH, die besonders ausführlich die Konzentrationen der Ag-Cd-Legierungen von 0—20% Ag untersuchten, die Existenz der Verbindung  $\text{AgCd}_4$  an.<sup>2</sup>

Wenn wir auf unser Diagramm<sup>3</sup> einen Blick werfen, sehen wir, daß die Verbindungen  $\text{AgCd}_4$  und  $\text{AgCd}_3$  Beispiele der Kristallisation der Mischkristalle nach RUERSchem Typus<sup>4</sup> darstellen, der eine Ergänzung zu drei von ROOZEBOOM (1899) abgeleiteten Typen<sup>5</sup> darbietet. Die Schmelzkurve nach RUERSchem Typus hat eine horizontale Tangente im Wendepunkt.

Doch um eine Konzentration, die einem Wendepunkt entspricht, für eine Verbindung anzunehmen, haben wir nur ein Kriterium, nämlich, daß diese Konzentration dem Gesetze der multiplen Proportionen entsprechen. Und nur im Falle, wenn diese Konzentration im kristallinen Zustande einen Umwandlungspunkt hat,<sup>6</sup> kann sie für eine chemische Verbindung angenommen werden.

Weder  $\text{AgCd}_4$  noch  $\text{AgCd}_3$  haben Umwandlungspunkte im kristallinen Zustande. Für die Existenz der Verbindung  $\text{AgCd}_3$

<sup>1</sup> *Z. anorg. Chem.* **70** (1911), 157—169.

<sup>2</sup> *Z. anorg. Chem.* **68** (1910), 198.

<sup>3</sup> l. c. S. 161.

<sup>4</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* **59** (1907), 4. Beispiele der Kristallisation nach diesem Typus wurden schon von MEERUM TERWOGT im ROOZEBOOMSchen Laboratorium (1905) und später von GRUBE im TAMMANNschen Institute (1906) gefunden.

<sup>5</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* **30** (1899), 385.

<sup>6</sup> GRUBE, *Z. anorg. Chem.* **49** (1906), 72. Vgl. auch demnächst erscheinende Untersuchung über die Umwandlungen der Ag—Zn-Legierungen im festen Zustande von G. J. PETRENKO.



spricht die Untersuchung von MAEY.<sup>1</sup> Aber wenn wir die Unsicherheit der volumetrischen Methode bei der Lösung der Frage über die Type der Verbindungen zwischen zwei Komponenten, die außer Verbindungen noch isomorphe Mischungen bilden, in Betracht ziehen, so haben wir für die Verbindungen  $\text{AgCd}_4$  und  $\text{AgCd}_3$  gleiche Gründe, um ihre Existenz anzunehmen; vielleicht hat  $\text{AgCd}_3$  mehr Gründe für ihre Existenz, denn ihre Abkühlungskurve hat keinen Intervall, und die Abkühlungskurve, die  $\text{AgCd}_4$  entspricht, hat einen Intervall von  $2^\circ$  (PETRENKO-FEDOROW), obgleich nach den Bestimmungen von BRUNI und QUERCIGH sich diese Konzentration sogar ohne Intervall kristallisiert.

Indem wir vorläufig die Frage über die Existenz der genannten Verbindungen (zu deren Bestätigung wir andere Methoden anwenden könnten, wie z. B. die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit oder die Untersuchung der ternären Systeme) offen ließen, hatten wir uns mit der Frage, ob  $\text{AgCd}_4$  feste Lösungen mit Cd bildet, beschäftigt, und wenn es der Fall ist, welche Konzentration hat dann der gesättigte Mischkristall.

Um diese Frage zu entscheiden, waren folgende Versuche angestellt: Reguli mit Gehalt von 18.3—19% Silber wurden lange Zeit (bis 24 Stunden) bei  $320\text{—}330^\circ$  angelassen; auf diesem Wege wollten wir bestimmen, ob irgendwelche Änderung der Strukturelemente stattfindet.

Auf den Schliffen der Reguli mit 18.3—18.5% Ag (gewöhnliche Abkühlung) sind zwei Strukturelemente zu sehen; das eine erinnert an den Mischkristall *a*, das andere an den Mischkristall *b*.

Das Anlassen der genannten Reguli bei der erwähnten Temperatur hat keine Änderung der relativen Mengen der Strukturelemente zur Folge gehabt; dasselbe gilt auch für den Regulus mit Silbergehalt von 19%. Daraus konnte man schließen, daß, wenn  $\text{AgCd}_4$  auch feste Lösungen mit Cd bildet, so übertrifft die Konzentration des gesättigten Mischkristalls 0.35% Cd nicht, weil für die Verbindung  $\text{AgCd}_4$  19.35% Ag berechnet wird.

Nach den genannten Versuchen haben wir die Frage über die Existenz der Verbindung  $\text{AgCd}_4$  einer sorgfältigeren Untersuchung unterworfen. Zu diesem Zwecke haben wir Abschreckungsversuche unternommen. Wenn  $\text{AgCd}_4$  existiert und bei  $530^\circ$  ( $545^\circ$  nach BRUNI und QUERCIGH) schmilzt, so wird man offenbar auf den

<sup>1</sup> Zeitschr. phys. Chem. 50 (1904), 207.





mit der Schmelze  $l$ . Beim schnellen Abkühlen bis zur Temperatur des Eiswassers kristallisiert sich die Schmelze  $l$  rasch offenbar in das feste Konglomerat  $l'$ , das aus Kristallen  $a$  und  $b$  besteht.

So müssen wir auf Grund der Abschreckungsversuche schliessen, daß die Verbindung  $\text{AgCd}_4$  nicht existiert. Was aber die Abkühlungskurve für die Konzentration  $C$  betrifft, auf der wir einen Haltepunkt von 35 Sekunden, doch mit dem Intervall von  $2^\circ$  angegeben hatten, so war es ein Irrtum, weil wir den Beginn der Kristallisation, dessen Ende wir nicht gefunden hatten, falsch für einen Haltepunkt angenommen haben; bei einem so grossen Intervalle (etwa  $200^\circ$ ) ist es fast unmöglich, das Ende der Kristallisation genau zu bestimmen.<sup>1</sup> In der vorläufigen Mitteilung, die wir Herrn Dr. GUERTLER für sein Handbuch gemacht haben, erwähnten wir sogar diese Verbindung nicht.<sup>2</sup>

Aus der Fig. 2, Tafel I kann man sehen, daß die Legierung mit Silbergehalt von  $19.35\%$  beim langsamen Abkühlen und Anlassen etwa 24 Stunden, bei  $320^\circ$  und tiefer keine polygonale Struktur hat. Diese Konzentration kann auch gar nicht einen gesättigten Mischkristall darstellen; der letzte soll die Zusammensetzung des Punktes  $b$  (ungefähr  $21\text{--}21.5\%$  Ag) haben, weil diese Konzentration nach Anlassen bei  $330^\circ$  fast homogene Struktur hat. Das Abschrecken der Reguli nach Anlassen bei  $320^\circ$  hat sehr kleine Änderung der Struktur hervorgerufen, d. h. die Linie  $bb'$  weicht nur wenig nach der Silberseite ab.

Gleichzeitig haben wir Versuche zur Entscheidung der Frage über die Existenz der Verbindung  $\text{AgCd}_3$  gestellt. Auf den Schliffen der bei  $555\text{--}560^\circ$  abgeschreckten Reguli sind Polygone zu sehen (Fig. 3, Tafel I). Es ist möglich, daß die Verbindung  $\text{AgCd}_3$  ja existiert, doch um grössere Sicherheit darüber zu gewinnen, müssen wohl noch andere Methoden Anwendung finden.

<sup>1</sup> TAMMANN, *Z. anorg. Chem.* **47** (1905), 301.

<sup>2</sup> *Metallographie* 1910, 492.

Charkow (Russland), *Phys.-chem. Laboratorium der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 11. April 1911.

## Über die Titration von Cyankalium neben Ferrocyankalium.

Von

W. D. TREADWELL.

Cyankalium läßt sich neben Chlorkalium und Rhodankalium sehr elegant nach der Methode von LIEBIG bestimmen,<sup>1</sup> die darin besteht, daß man zu der ammoniakfreien, schwach alkalischen Lösung unter beständigem Rühren tropfenweise Silbernitrat zufließen läßt, bis die erste Trübung von Cyansilber auftritt. 1 Mol Silber zeigt hierbei 2 Mole Cyankalium an. Diese schöne Methode versagt leider gänzlich bei der Titration von Cyankalium neben Ferrocyankalium. Es wird stets zu viel Silber für die Titration des Cyankalium verbraucht. Je mehr Ferrocyankalium zugegen ist, desto ungünstiger fallen die Resultate aus. Das Ferrocyankalium wirkt lösend auf das Cyansilber, wie folgende Versuche zeigen:

1. Fügt man zu einer mit Cyansilber getrübbten Lösung einige Tropfen Ferrocyankalium, so entsteht sofort eine klare Lösung.
2. 20 ccm KCN-Lösung brauchten zur Titration nach LIEBIG 9.39  $\frac{1}{10}$ -norm.  $\text{AgNO}_3$ .

20 ccm derselb. KCN-Lsg. + 50 ccm 0.2-n.  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  13.65  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{AgNO}_3$

20 „ „ „ + 50 „ 0.05-n.  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  12.32 „  $\text{AgNO}_3$

Die Gegenwart des Ferrocyankaliums verursacht offenbar eine gewisse Verminderung der Silberionenkonzentration in der Lösung, so daß ein beträchtlicher Überschuss an Silbernitrat erforderlich ist, um eine auch nur spurenweise Fällung zu erzeugen. Cyansilber ist für diesen Fall ein zu unempfindlicher Indikator. Der hier nötige Indikator muß bedeutend geringere Mengen Silberionen anzeigen als Cyansilber. Andererseits darf er aber mit den sehr wenigen Silberionen einer Lösung von  $\text{KCNAgCN}$ , die nur eine Spur überschüssiges Cyankalium enthält, noch keine Fällung erzeugen. Eine verdünnte Jodkaliumlösung entspricht ganz diesen Forderungen. Verschiedene Chemiker haben diesen Zusatz schon vorgeschlagen. DENIGES<sup>2</sup> erwähnt ihn lediglich als Verbesserung der LIEBIGschen

<sup>1</sup> *Ann. d. Chem. u. Pharm.* 77, 102.

<sup>2</sup> *Ann. Chim. Phys.* [7] 6 (1895), 381.



Methode der Cyantitration. Er führt die Titration in ammoniakalischer Lösung aus (10 ccm  $\text{NH}_3$  auf 100 ccm Lösung) unter Zusatz von 10 Tropfen 20%iger Jodkaliumlösung.

SHARWOOD<sup>1</sup> verfährt ganz analog (5 ccm käufliches Ammoniak [10%?] und 2 ccm 5%ige Jodkaliumlösung).

Der Zusatz von Ammoniak ist für das Gelingen der Titration nicht notwendig. Wichtig dagegen ist, daß man in verdünnter (ca. 0.1-norm.) schwach alkalischer Lösung arbeitet.

Im folgenden will ich an Hand von meinen Messungen die Brauchbarkeit der modifizierten LIEBIG'schen Methode und ihre Anwendbarkeit bei Gegenwart von Ferrocyankalium zu zeigen versuchen.

1. 20 ccm einer ca. 0.1-norm. Lösung von reinstem KCN wurde mit 0.1-norm.  $\text{AgNO}_3$  nach der ursprünglichen Methode von LIEBIG titriert (vgl. nachstehende Tabelle 1, Versuch Nr. 1).

2. Hierauf wurde die Titration mit derselben KCN-Menge und 0.1 g JK wiederholt (Versuch Nr. 2). Die gelbliche  $\text{AgJ}$ -Trübung tritt äußerst scharf auf Zusatz eines halben Tropfens überschüssiger Silberlösung auf. Die verbrauchte  $\text{AgNO}_3$ -Menge ist praktisch dieselbe wie bei Nr. 1. Gegen Schluß muß die  $\text{AgNO}_3$ -Lösung tropfenweise, unter ständigem Umrühren zugesetzt werden, sonst fällt das Silber krümelig aus und löst sich dann nur sehr langsam wieder auf. DENIGES empfiehlt wohl deshalb die Lösung ammoniakalisch zu machen. Dadurch wird in der Tat das Auflösen des vorübergehend ausfallenden Niederschlages beschleunigt, ohne daß das Resultat der Titration beeinflusst wird (vgl. Versuch Nr. 3). Mit dem Zusatz von Ammoniak, der bei der ursprünglichen Methode von LIEBIG ganz unzulässig ist, muß man indessen vorsichtig sein. Größere Mengen Ammoniak (10—15 ccm  $\text{NH}$  konz.) wirken merklich lösend auf die Jodsilbertrübung und verursachen zu hohe Resultate. Auch fixe Alkalien dürfen in größerer Menge nicht zugegen sein, weil sie bewirken, daß das  $\text{AgJ}$  nicht als Trübung, sondern in krümeliger Form ausfällt, wodurch der Endpunkt ganz unscharf wird.

SHARWOOD empfiehlt bei der Titration des Cyans mehr KJ zusetzen, wenn Thiosulfate zugegen sind. Dadurch wird deren lösende Wirkung auf das Jodsilber vermindert. Ganz beseitigen läßt sich der Einfluß der Thiosulfate aber nicht (vgl. Versuche 4—7).

<sup>1</sup> Journ. Amer. Chem. Soc. 19 (1897), 400; siehe auch Zentrbl. 1897 II, 68.

Nachdem ich mich überzeugt hatte, daß die Titration von KCN mit  $\text{AgNO}_3$  und KJ als Indikator bei den nötigen Vorsichtsmafsregeln zu denselben Resultaten führt wie die Methode von LIEBIG, schritt ich zur Titration des Cyans bei Gegenwart von Ferrocyankalium.

20 ccm KCN-Lösung wurde mit  $\text{AgNO}_3$  bei Gegenwart von 0.1 g KJ genau titriert (vgl. Vers.-Nr. 8). Hierauf wurde die Titration mit der gleichen KCN-Menge bei Gegenwart von Ferrocyankalium wiederholt (vgl. Versuche 8—12).

Tabelle 1.

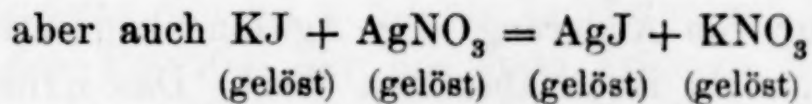
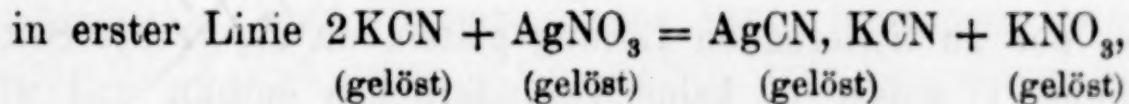
1.	20 ccm KCN	brauchten	.	.	.	.	.	.	.	9.40 ccm 0.1-n. $\text{AgNO}_3$
2.	20	„	„	+	0.1 g KJ	.	.	.	.	9.39 „
3.	20	„	„	+	0.1 g „	„	+	2 ccm $\text{NH}_3$ konz.	.	9.39 „
4.	20	„	„	+	5 ccm 0.1-n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	+	0.1 g KJ			9.61 „
5.	20	„	„	+	10 „ 0.1-n.	„		„	„	9.89 „
6.	20	„	„	+	5 „ 0.1-n.	„		1.0 g „		9.41 „
7.	20	„	„	+	10 „ 0.1-n.	„		„	„	9.48 „
8.	20	„	„	+	0.1 g KJ	.	.	.	.	9.70 „
9.	20	„	„	+	0.1 g „	„	+	50 ccm 0.2-n. <sup>1</sup> $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$		9.72 „
10.	20	„	„	+	0.1 g „	„	+	25 „ 0.1-n.	„	9.70 „
11.	2	„	„	+	0.1 g „	„	+	25 „ 0.1-n.	„	0.95 „ <sup>2</sup>
12.	0	„	„	+	0.1 g „	„	+	25 „ 0.1-n.	„	1 Tropfen

Diese Versuche zeigen, daß man Cyankalium neben Ferrocyankalium in verdünnter, schwach alkalischer Lösung mittels Silbernitrat und Zusatz von ca. 0.1 g KJ als Indikator genau titrieren kann. Meines Wissens ist dies die einfachste und genaueste Methode.

Bemerkung: Lösliche Ferricyanide wirken auch in alkalischer Lösung oxydierend auf Cyankalium ein. Das sich hierbei bildende Cyanat an sich beeinflusst die Titration des Cyanids nicht.

#### Theoretische Betrachtungen.

Aus der Tatsache, daß

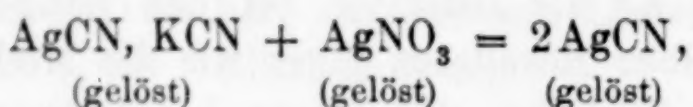


<sup>1</sup> Unter 0.2-n.  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  ist eine Lösung von 0.2 Molen in Liter verstanden.

<sup>2</sup> Berechnet 0.97 ccm.



mit höherer Wärmetönung verlaufen als der Vorgang



schliesst DENIGES, dass eine Trübung von Jodsilber erst auftreten kann, wenn alles freie Cyankalium gebunden ist. Die Schlussfolgerung entspricht wohl den Tatsachen, ist aber in der von DENIGES gegebenen Form nicht ganz einwandfrei.

Maßgebend für das erste Auftreten einer Silbersalztrübung bei der Titration, ist die Silberionenkonzentration in der Lösung. Sowie durch Vergrößern der Silberionenkonzentration das Löslichkeitsprodukt des schwerstlöslichen Silbersalzes überschritten wird, entsteht die erste Trübung.

Ein sehr anschauliches Bild vom chemischen Mechanismus der Cyanidtitration ergibt sich, wenn man die Änderung der Silberionenkonzentration während der Titration messend verfolgt. Hierbei tritt auch die Wirkungsweise von Stoffen wie  $\text{NH}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  auf den Verlauf der Titration klar zutage.

Die Messung der Silberionenkonzentration kann auf elektrometrischem Wege genau und einfach ausgeführt werden.

Prinzip: Stellt man in die zu titrierende Lösung einen Silberstab, bringt die Lösung durch ein geeignetes Diaphragma hindurch mit einer Silberlösung von bekannter Silberionenkonzentration in leitende Berührung, und stellt in diese wiederum einen Silberstab, so hat man ein galvanisches Element aufgebaut, dessen

$$\text{E.M.K., } E = 0.0002 \ T \log \frac{C_o}{C_x} \quad (1)$$

bei gegebener Temperatur lediglich vom Konzentrationsunterschied der beiden Silberlösungen abhängt. In der Formel bedeutet  $C_o$  die Silberionenkonzentration der bekannten Lösung,  $C_x$  die der zu titrierenden Lösung,  $T$  die absolute Temperatur,  $E$  die E.M.K. in Volt. Die E.M.K. kann als Maß für die Silberionenkonzentration der zu titrierenden Lösung gelten, da die rechte Seite der Gleichung (1) außer  $C_x$  keine Veränderlichen enthält und wir vor der Hand nur die Änderung der Ag-Ionenkonzentration kennen lernen wollen, nicht ihren absoluten Wert. Das Kriterium für den Endpunkt der Titration ist ein plötzliches, durch 1—2 Tropfen verursachtes, Ansteigen der Ag-Ionenkonzentration, das sich durch ein plötzliches Sinken der E.M.K. anzeigt.

Apparatur: Von einem kleinen, mit  $\text{KNO}_3$ -Lösung gefüllten Becherglas aus führten zwei ebenfalls mit  $\text{KNO}_3$ -Lösung gefüllte, an den Enden mit Pergamentpapier verschlossene Heber<sup>1</sup> zu den beiden Silberlösungen. Dadurch standen diese in leitender Verbindung, ohne dafs vorzeitige Konzentrationsänderungen zu befürchten waren. Die Messung der E.M.K. wurde nach dem POGGENDORFFSchen Kompensationsverfahren in der OSTWALDSchen Modifikation ausgeführt. Als Gefällsdraht diente ein OSTWALDScher Dekadenrheostat, als Spannungsnormale ein Westonelement, als Nullinstrument ein Galvanoskop nach PASCHEN. Die bekannte  $\text{AgNO}_3$ -Lösung war genau 0.1-norm.

### 1. Titration von reinem Cyankalium.

20 ccm KCN-Lösung, die nach LIEBIG 9.19 ccm 0.1-norm.  $\text{AgNO}_3$  brauchten, wurden mit 9.02 ccm  $\text{AgNO}_3$  versetzt und nun elektrometrisch zu Ende titriert.

Tabelle 2.

Laufende Nummer	Zugesetzte ccm 0.1-n. $\text{AgNO}_3$	Potential d. Konz.-Kette in Volt	Änderung d. Potentials pro Tropfen	Bemerkungen
13	9.02 ccm	0.855	0.015	
14	2 Tropfen	0.825	0.101	
15	1 „	0.724	0.201	
16	1 „	0.523	0.020	Elektrometrischer Endpkt. $\text{AgCN}$ -Trübung
17	1 „	0.503		

Man erkennt sehr deutlich, dafs der Zusatz des zweiten einzelnen Tropfen die Titration beendet hat. Ein weiterer Tropfen erzeugte die  $\text{AgCN}$ -Trübung, die nach LIEBIG den Endpunkt der Titration anzeigt. Dieser letzte Tropfen ist ein zur Erzeugung der Trübung nötiger Überschufs an Silberlösung. Die Änderungen, die die obigen Potentiale erfahren, wenn man in verdünnterer Lösung arbeitet, sind so klein, dafs man allgemein sagen kann: bei einem Potential von 0.500—0.520 Volt gegen 0.1-n.  $\text{AgNO}_3$  tritt Cyansilbertrübung ein. Bei Anwendung von 0.1 g KJ als Indikator auf 50—100 ccm Lösung liegt das Potential für die erste Trübung bei 0.745 bis 0.765 Volt. In obiger Versuchsreihe wäre die Trübung bei Zusatz des zweiten einzelnen Tropfens deutlich erschienen und hätte so

<sup>1</sup> Vgl. R. LORENZ, Elektrochem. Praktikum, S. 163.



denselben Endpunkt wie das Elektrometer angegeben. Diese Angaben sind durch viele Versuche bestätigt worden.

## 2. Einfluss von Ammoniak.

20 ccm KCN-Lösung wurden auf ca. 40 ccm verdünnt, mit  $\text{AgNO}_3$ -Lösung bis zur schwachen Trübung versetzt, das Potential gemessen und nun der Einfluss von 10 ccm  $\text{NH}_3$  konz. beobachtet.

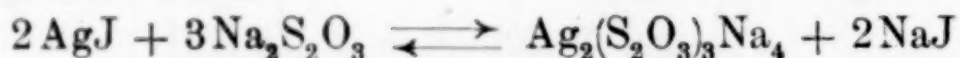
Der Zusatz des Ammoniaks verringerte die Ag-Ionenkonzentration der Lösung und veranlasste ein Steigen des Potentials von 0.503 auf 0.777 Volt. Auf Zusatz von 0.1 g KJ entstand wie zu erwarten keine Fällung, wohl aber nach Zusatz von 3—4 Tropfen 0.1-norm.  $\text{AgNO}_3$ , die das Potential auf 0.758 Volt herabdrückten. Der Zusatz von nur 2 ccm  $\text{NH}_3$  konz. löste eine Cyansilbertrübung sofort, erhöhte aber das Potential nur auf 0.704 Volt, so dass auf Zusatz von 0.1 g KJ sofort eine AgJ-Trübung entstand. Die lösende Wirkung des Ammoniaks auf das Jodsilber hat man sich im Sinne folgender Gleichung zu denken:



Das Gleichgewicht ist freilich sehr weit nach links verschoben.

## 3. Wirkung von Thiosulfat.

Viel energischer als Ammoniak beeinflusst Thiosulfat die Titration des Cyankaliums. Jodsilber wird bekanntlich von Thiosulfat nach der Gleichung



gelöst.

20 ccm 0.1-norm. KCN, mit  $\text{AgNO}_3$  bis zur schwachen Trübung versetzt, gab auf Hinzufügen von 5 ccm 0.1-norm.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  sofort eine klare Lösung. Das Potential stieg dabei von 0.503 auf 0.805 Volt und ging erst auf Zusatz von 2—3 Zehntel Kubikzentimeter 0.1-norm.  $\text{AgNO}_3$  soweit herab, dass 0.1 g KJ eine Trübung erzeugte. Die störende Wirkung von kleinen Mengen Thiosulfat kann indessen dadurch sehr vermindert werden, dass man nach dem Vorschlag von SHARWOOD<sup>1</sup> mehr KJ bei der Titration verwendet. Bei Wiederholung des letztgenannten Versuches, nur mit dem Unterschied, dass an Stelle von 0.1 g 1.0 g KJ verwendet wurde, trübte sich die Lösung mit AgJ schon nach Zusatz von einem Tropfen  $\text{AgNO}_3$ .

<sup>1</sup> l. c.

#### 4. Wirkung von Ferrocyankalium.

Auch das Ferrocyankalium wirkt lösend auf das Cyansilber, wobei das Potential stark ansteigt, jedoch nicht so sehr, daß KJ kein Jodsilber mehr zu fällen vermöchte.

20 ccm KCN, die mit  $\text{AgNO}_3$  eben bis zur Trübung versetzt waren, zeigten auf Zusatz von 50 ccm  $\frac{2}{10}$ -norm.  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  einen Potentialanstieg von 0.515 auf 0.706 Volt. Auf Zusatz von 0.1 g KJ trat deutliche Trübung ein, die auch von 2 ccm  $\text{NH}_3$  konz. nicht gelöst wurde. Die lösende Wirkung des Ferrocyankaliums auf Cyansilber muß auf Komplexsalzbildung beruhen. Höchstwahrscheinlich entstehen je nach den Versuchsbedingungen komplexe Salze von verschiedener Zusammensetzung. Besonders auffallend ist die Komplexsalzbildung, wenn man gleiche Volumen KCN- und  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Lösung mit einigen Tropfen 0.1-norm.  $\text{AgNO}_3$  versetzt und die beiden trüben Lösungen zusammengießt. Unter starker Verminderung der Ag-Ionenkonzentration (resp. Potentialanstieg) entsteht sofort klare Lösung.

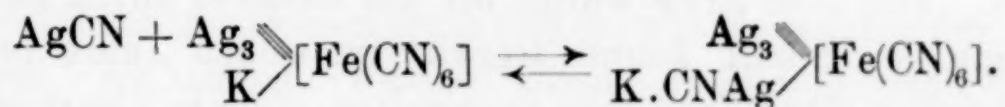
2 ccm einer mit  $\text{AgNO}_3$  getrüben 0.1-norm. KCN-Lösung  
zeigte gegen 0.1 norm.  $\text{AgNO}_3$  0.532 Volt.

2 ccm einer mit  $\text{AgNO}_3$  getrüben 0.1-norm.  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Lösung  
zeigte gegen 0.1-norm.  $\text{AgNO}_3$  0.522 Volt.

Zusammengegossen ergab sich das Potential gegen 0.1-norm.  $\text{AgNO}_3$   
zu 0.582 Volt.

Das bedeutet einen Rückgang der mittleren Ag-Ionenkonzentration der beiden Lösungen um nahezu das 10fache.

Berücksichtigt man, daß  $\text{AgNO}_3$  mit  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  kaliumhaltige Niederschläge erzeugt,<sup>1</sup> so dürfte im letztgenannten Fall die Komplexsalzbildung in folgender Weise zu denken sein:



<sup>1</sup> Durch Versuche, wie sie auf Veranlassung von E. MÜLLER (E. MÜLLER und T. STANISCH, *Journ. prakt. Chem.* [2] 79, 81) zur Ergründung der Zusammensetzung von Eisenferro- und -ferricyan-Niederschlägen angestellt wurden, konnte ich feststellen, daß  $\text{AgNO}_3$  mit  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  Niederschläge von wechselnder Zusammensetzung erzeugt. Bei überschüssigem  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  entsteht zum größten Teil  $\text{Ag}_3\text{K}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .

*Charlottenburg, Technisch-chemisches Institut der kgl. techn. Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 24. April 1911.



## Beiträge zur Kenntnis des Holmiums.

Von

OTTO HOLMBERG.

Als ich vor einigen Jahren begann die seltenen Erden im Euxenit einem näheren Studium zu unterziehen, war es vor allem meine Absicht, das seltene Element Scandium darzustellen, um dessen Verbindungen, besonders vom physikalisch-chemischen Standpunkte aus, näher zu untersuchen. Als ich nach ein paar Jahren mühevoller Arbeit das Ziel erreicht und einige Gramm nahezu reines Scandiumoxyd zu meiner Verfügung hatte, wurde von CROOKES<sup>1</sup> eine ausführliche Untersuchung über das Scandium und seine Verbindungen veröffentlicht und einige Monate darauf eine Arbeit von R. J. MEYER<sup>2</sup> über das gleiche Thema. Durch die Auffindung sehr reichlichen Materials für die Bearbeitung auf Scandium, konnten obengenannte Forscher leicht bedeutende Quantitäten des reinen Scandiumoxyds darstellen.

Unter solchen Verhältnissen ging ich statt dessen auf das Studium der im Euxenit vorkommenden Erbinelemente über und habe gegenwärtig meine Arbeit auf die Darstellung des in reinem Zustande noch unbekannten Elementes Holmium konzentriert.

Im Jahre 1879 zeigte SORET,<sup>3</sup> daß in der Erbinerde eine neue Erde mit einem charakteristischen Absorptionsspektrum vorhanden sein muß. Die neue Erde wurde bis auf weiteres mit X bezeichnet. Unabhängig von SORET konnte CLEVE<sup>4</sup> im selben Jahre bei seinen Untersuchungen über Erbinerde nachweisen, daß in dieser zwei neue Elemente existierten, Holmium und Thulium, deren Salzlösungen charakteristische Absorptionsspektren zeigten. Holmium wies sich als mit der von SORET entdeckten Erde identisch. Für die Isolierung des Holmiums bediente sich CLEVE partieller Nitratabtreibungen. Trotz beharrlicher Arbeit, umfassend Hunderte von wiederholten

<sup>1</sup> *Proc. Roy. Soc., Ser. A*, 80, Nr. A. 541, S. 516.

<sup>2</sup> *Z. anorg. Chem.* 60, 134.

<sup>3</sup> *Compt. rend.* 89, 521.

<sup>4</sup> *Compt. rend.* 89, 478 u. 708.

Operationen, gelang es CLEVE nicht, ein Holmiumoxyd frei von nahe-  
liegenden Erden zu bekommen. Es dauerte nicht lange, bevor es  
sich zeigte, daß Holmium aus mindestens zwei Elementen besteht,  
indem LECOQ DE BOISBAUDRAN<sup>1</sup> im Jahre 1886 das Element  
Dysprosium entdeckte. Alle Absorptionsbänder des Dysprosiums  
konnten in dem alten Holmiumspektrum wiedergefunden werden.  
Im Jahre 1893 veröffentlichten HOFMANN und KRÜSS<sup>2</sup> eine Arbeit  
über Holmium. Das Untersuchungsmaterial, welches von NILSON  
herstammte und Holmium-Erbiumfraktionen von dessen Ytterbium-  
und Scandiumarbeit ausmachte, wurde mittels partieller Anilinnieder-  
schläge auf Holmium bearbeitet. Trotz Hunderter von wiederholten  
Niederschlägen konnten die Verfasser keinerlei Produkt mit sei es  
konstantem Atomgewicht oder einheitlichem Spektrum erhalten.

Etwas beharrlichere Versuche für die Isolierung des neuen Hol-  
miumelementes sind von LANGLET<sup>3</sup> ausgeführt worden. Das Material  
für LANGLETS Arbeit bestand aus Yttrium-Erbiumfraktionen von  
CLEVES Arbeiten auf Erbinelemente. Die LANGLETSche Methode  
für die Bearbeitung des Materials auf Holmium bestand hauptsäch-  
lich in fraktionierter Kristallisation der Chloride aus konzentrierter  
Salzsäure. Nach mehrjähriger Arbeit und nach Tausenden von Um-  
kristallisationen hatte LANGLET in seinen Mittelfractionen eine Kon-  
zentration des Holmiumelementes erhalten und seine Fraktionen  
waren bedeutend reicher an Holmium als das vorher dargestellte  
Material. LANGLETS Mittelfractionen sind noch erbiumhaltig. Die  
Fraktionen mit den am schwersten löslichen Chloriden sind freilich  
praktisch genommen frei von Erbium, aber enthalten aller Wahr-  
scheinlichkeit nach eine bedeutende Quantität Dysprosium außer  
einer geringeren Quantität Terbium. Yttrium ist in allen Fraktionen  
in größeren oder geringeren Quantitäten, mit Ausnahme der höchsten  
Fraktionen, vorhanden, welche allem Anscheine nach frei von  
Yttrium sind. URBAIN<sup>4</sup> arbeitet gegenwärtig an der Reindarstellung  
von Holmium. Er verwendet hierbei die Fraktionierung der Nitrate  
zusammen mit Wismutnitrat aus konzentrierter Salpetersäure samt  
der Äthylsulfate, und aus den kurzen Angaben über Holmium, die  
er bisher mitgeteilt, kann man gleichwohl sehen, daß seine Frak-  
tionen auf genanntem Elemente ziemlich angereichert sind.

<sup>1</sup> *Compt. rend.* 102, 1003 u. 1005.

<sup>2</sup> *Z. anorg. Chem.* 3, 407.

<sup>3</sup> *Arkiv f. kemi etc.* 2, No. 32.

<sup>4</sup> *Journ. Chim. Phys.* 4, 31 und *Ann. Chim.*, 8. Ser., 18, 222.



Das Ausgangsmaterial für meine Untersuchungen habe ich aus 29 kg des Mineralen Euxenit erhalten. Das Euxenit, welches von Ingenieur ANSGAR GULDBERG in Kristiania angekauft wurde, stammte aus drei Fundorten, nämlich Arendal, Sætersdalen und Eitland. Euxenit ist hauptsächlich ein Niobat, Tantalat, Titanat der Yttererden (20 bis 30 %), Ceritoxyle (3—5 %), Eisen und Uran. Das in äußerst feines Mehl pulverisierte Mineral wurde in Portionen von 1 kg in einer grossen Platinschale mit konzentrierter Schwefelsäure zersetzt. Alles zusammen wurde auf einem grossen Gasofen erhitzt, bis der Überschuss an Schwefelsäure verflüchtigt. Nach dem Erkalten wurde die Schmelze pulverisiert und danach in kleinen Portionen in kaltes Wasser gebracht. In der Lösung gingen die Yttererde, Ceritoxyle, Eisen, Uran und ein Teil der Mineralsäuren. Unzerteilte Mineralien und der grösste Teil der Mineralsäuren blieben ungelöst. Um die in der Lösung befindlichen Mineralsäuren zu entfernen, wurde diese vollständig mit Ammoniak ausgefällt. Die Fällung wurde auf Leintücher vom Ammoniumsulfat reingewaschen und in konzentrierter Salpetersäure aufgelöst, worauf die so erhaltene Lösung bis zum Kochen erhitzt wurde. Hierbei wurden die Mineralsäuren ausgefällt, welche abfiltriert und auf Leintüchern ausgewaschen wurden. Die Lösung wurde dann mit Oxalsäure gefällt. Das Oxalat wurde gewaschen und geglüht. Das erhaltene Oxyd betrug 5.5 kg.

Wie bereits oben angeführt, war das nächste Ziel meiner Untersuchung die Darstellung von Scandium aus dem Materiale. Die von mir zu diesem Zwecke angewandte Methode<sup>1</sup> gründet sich auf die verschiedene Löslichkeit der Oxalate in Ammoniumoxalat. Es hat sich nämlich gezeigt, dass Scandium-, Thoriumoxalat und die Oxalate der Yttererden mit den höchsten Atomgewichten eine bedeutend grössere Löslichkeit in einer gesättigten Lösung von Ammoniumoxalat besitzen, als die Oxalate der Yttrium-, Terbin- und Ceritoxyle. Die ganze zugängliche Oxydmenge wurde in Oxalat übergeführt, welches danach verschiedene Male mit kochender konzentrierter Ammoniumoxatlösung behandelt wurde. Von den 5.5 kg roher Oxyde gingen 727 g in der Lösung auf. Die Lösung wurde auf 10 Schalen verteilt, deren jede ungefähr 6 l enthielt. In die Lösung hatte ich auf diese Weise den grössten Teil des Scandiumgehalts aus dem Materiale übergeführt. Ausserdem enthielt die Lösung nahezu den ganzen Thoriumgehalt des Materials und die

<sup>1</sup> Monatshefte f. Chem. 27, 935.

leichter löslichen Oxalate der übrigen Oxyde etwas angereichert. Das Oxalat wurde einer systematischen Fraktionierung unterzogen. Nach 200 Serien, umfassend ca. 6000 Umkristallisationen, war die Anzahl der Fraktionen auf 50 vermehrt. Die verschiedenen Fraktionen wiesen bedeutende Unterschiede auf. In den schwerlöslichsten hatten sich ausser den Oxalaten der Ceritoxyde die Oxalate der Terbinerden angereichert, in den Mittelfraktionen die Oxalate von Holmium, Erbium und Yttrium und in den leichter löslichen Fraktionen die Oxalate von Thulium, Aldebaranium und Cassiopeium. In den Mutterlaugen waren im Verlauf der Fraktionierung die Scandium- und Thoriumoxalate konzentriert worden. Als dann das Thorium mittels Wasserstoffsuperoxyd aus den Scandiumfraktionen abgeschieden, wurde das Scandium von den in der Oxalatfraktionierung naheliegenden Elementen Aldebaranium und Cassiopeium durch wiederholte Fällungen mit Kaliumsulfat gereinigt. Auf diesem Stadium befand sich die Untersuchung, als CROOKES' und MEYERs Arbeiten veröffentlicht wurden. Ich habe ausserdem die Mittelfraktionen der obengenannten Fraktionierung ganz bedeutend auf reines Erbium bearbeitet, dessen Atomgewicht und Spektrum eine Revision nötig haben. Wenn ich meine Untersuchung über Erbium zu Ende gebracht habe, werde ich einen ausführlicheren Bericht über die obenbeschriebene Fraktionierung geben.

Ich gehe nun auf meine Arbeit für die Darstellung von Holmium über.

Da das Holmiumoxalat zu den in Ammoniumoxalat schwerer löslichen Oxalaten gehört, ist es deutlich, dass die Hauptmasse des Holmiumgehaltes aus dem Material sich in den bei der Behandlung mit Ammoniumoxalat unaufgelösten Überresten befand, welche in Oxyd 4773 g betrugen. Die Ammoniumoxalatmethode anzuwenden, um aus einem gröfseren Rohmateriale Holmiumoxyd anzureichern, stöfst wegen der geringen Löslichkeit des Oxalats in Ammoniumoxatlösung auf grofse praktische Schwierigkeiten. Ich zog es daher vor, mit der von mir aufgefundenen m-Nitrobenzolsulfonsäuremethode<sup>1</sup> zu arbeiten, welche für Trennung der Ceritoxyde wegen deren grofse Löslichkeitsunterschiede, die hier zwischen den Salzen dieser Oxyde existieren, die effektivste ist, die man kennt. Obgleich die Löslichkeitsunterschiede zwischen m-Nitrobenzolsulfonaten der Ytter- und Terbinerden nicht so grofs sind wie für die Ceritoxyde,

<sup>1</sup> Om framställning af ren neodymoxyd och om tvänne nya metoder för separering af sällsynta jordarter. Akademisk afhandling af O. HOLMBERG (1906).



ist diese Methode gleichwohl brauchbar für eine Konzentration des Holmiumoxyds. Bei der Fraktionierung der m-Nitrobenzolsulfonate reichert sich Holmium in den schwerer löslichen Fraktionen zusammen mit den Terbinerden an. Die obengenannte Oxydmenge 4773 g wurde in m-Nitrobenzolsulfonsäure gelöst. Zu diesem Zwecke wurden 25 kg rohe Säure von der chemischen Fabrik DE HAËN in Seelze bei Hannover eingekauft. Da die Rohsäure wegen dem Vorhandensein von Isomeren keine wohl kristallisierten Salze gab, wurde sie einer sorgfältigen Reinigung unterzogen. Die Säure wurde in Bariumsalz übergeführt, welches nach einer Umkristallisierung seinerseits in freie Säure übergeführt wurde. Die so erhaltene Säure besaß nun den Reinheitsgrad, daß wohl kristallisierte Salze erhalten werden konnten. Die Lösung der m-Nitrobenzolsulfonate wurde zur Kristallisation abgedampft. Als das Material von 100 Serien auf gewöhnliche Weise fraktioniert worden war, wurde die Anzahl Fraktionen auf 25 vermehrt. Die fünf der am schwersten löslichen Fraktionen zeigten eine deutliche Holmiumanreicherung, indem das Holmiumband in grün eine höhere Intensität besaß als die naheliegenden Erbiumbänder. Durch diese Fraktionierung hatte ich aus den Hauptfraktionen die Ceritoxyside vollständig, so nahe bis auf Samarium und die Hauptmasse der Yttererden mit den höchsten Atomgewichten, abgeschieden. Das Material in diesen 5 Fraktionen bestand hauptsächlich aus einer Mischung der folgenden Erden: Yttrium, Erbium, Holmium, Dysprosium, Terbium, Gadolinium, Europium und Samarium und betrug in Oxyd einige hundert Gramm. Um Gadolinium leicht abtrennen zu können, bediente ich mich der URBAINschen Methode, welche in einer Fraktionierung der Nitrats zusammen mit Wismutnitrat aus konzentrierter Salpetersäure besteht.

URBAIN hat sich nämlich für die Trennung der seltenen Erden die von BODMAN<sup>1</sup> konstatierte Isomorphie zwischen Wismut und dem vorgenannten Elemente zunutze gemacht. Da Wismut hierbei in der Löslichkeit den Platz zwischen Gadolinium und Terbium einnimmt, ist diese Methode die brauchbarste für das Abscheiden des Gadoliniums und der Hauptmasse von Europium, Samarium und Terbium. Die obengenannten 5 Fraktionen wurden von m-Nitrobenzolsulfonat in Nitrat übergeführt, mit Wismutnitrat versetzt und einer Serie von Fraktionierungen — 250 an der Zahl — unterzogen. Das Material wurde hierunter auf 14 Hauptfraktionen, und

<sup>1</sup> Om isomorfi mellan salter af vismut och de sällsynta jordmetallerna. Akadem. afhandling af G. BODMAN (1906).

80 im Verlauf der Fraktionierung ausgenommene Fraktionen, 40 Mutterlaugen und ebensoviele Hauptfraktionen verteilt. Durch diese Fraktionierung wurde es mir möglich, in den abgestellten Mutterlaugen so gut wie alles Erbium abzuscheiden, und in den abgestellten Hauptfraktionen die Hauptmasse von Europium, Samarium und Terbium, sowie die ganze Gadoliniummenge. Die Hauptfraktionen enthielten hauptsächlich folgende Elemente: in überwiegender Menge Holmium, Dysprosium, Terbium und Yttrium, in untergeordneter Menge Europium, Samarium und Erbium. Bei diesem Holmiummaterial erwies sich die Ammoniumoxalatmethode als kräftig trennend. Das Oxyd in den obengenannten Hauptfraktionen wurde in Oxalat übergeführt, welches in einer kochenden Ammoniumoxatlösung aufgelöst wurde. Nach 100 Fraktionierungsserien war der größte Teil des im Materiale vorhandenen Holmium- und Erbiumoxalats in den drei am leichtesten löslichen Fraktionen konzentriert worden. Samarium, Europium und ein Teil des Terbium-, Dysprosium- und Yttriumgehaltes des Materiales waren im Verlauf der Fraktionierung mit den 20 abgestellten Hauptfraktionen abgeschieden worden.

Das Holmiummaterial war nun bis auf 14.2 g gesunken, welches nach der Atomgewichtsbestimmung das Atomgewicht 144 besaß. Die Nitratlösung zeigte ein schönes und starkes Holmiumspektrum, aber nur ein schwaches Erbium- und Dysprosiumspektrum. Das Oxyd war etwas gelblich vom Terbium und das Atomgewicht zeigt, daß der Yttriumgehalt recht bedeutend war.

Um die letzten Spuren von Erbium, Dysprosium und Terbium zu entfernen, bin ich wieder auf die Nitratkristallisierung übergegangen. Das Material wurde 160 Fraktionierungsserien unterworfen und die Anzahl der Fraktionen so allmählich auf 20 vermehrt, außer den unter den 40 letzten Serien ausgenommenen 20 Hauptfraktionen.

Der Reinheitsgrad des Holmiumoxyds in den Mittelfraktionen wurde durch Atomgewichtsbestimmung und Spektraluntersuchung ermittelt. Die Atomgewichtsbestimmung gab als Resultat die Zahl 150, welche zeigte, daß der Yttriumgehalt noch recht bedeutend war. Bei Untersuchung des Absorptionsspektrums wurde gefunden, daß das Material die zu beiden Seiten von Holmium liegenden Erdmetalle Dysprosium und Erbium nur in geringen Quantitäten enthielt. Die dem letztgenannten Elemente angehörigen Absorptionsbänder traten nämlich mit schwacher Intensität im Spektrum auf.



Die obengenannten 20 Fraktionen wurden weiteren 250 Serien Nitratkristallisierungen unterzogen. Nach beendeter Fraktionierung besaß ich 10 Hauptfraktionen und 50 im Verlaufe der Fraktionierung ausgenommene Hauptfraktionen und Mutterlaugen. Das Holmiummaterial in diesen 10 Fraktionen betrug 4.3 g Oxyd. Da dieses Material kaum sichtbare Erbiumbänder im Absorptionsspektrum aufwies und der Holmium sich in der Basizität am nächsten dem Erbium anschließt, hielt ich es für angebracht, mittels partieller Ammoniakfällungen das im Materiale vorhandene Holmiumoxyd anzureichern.

Als ich an dem genannten Materiale 13 partielle Fällungen vorgenommen, wurde für die kleinste basische Fällung, welche in Oxyd 0.3467 g betrug, das Atomgewicht bei der ersten Bestimmung 163.57, bei der zweiten Bestimmung 163.40 erhalten.

Um zu prüfen, ob das erhaltene Atomgewicht konstant war, bin ich auf folgende Weise zu Werke gegangen. Das Holmiumoxyd in den bei den vorgenannten Fällungen erhaltenen Fraktionen wurde durch weitere 20 partielle Fällungen angereichert. Zusammen mit den bei der vorhergegangenen Ammoniakfraktionierung erhaltenen Holmiumoxyden 0.3467 g betrug die ganze Oxydmenge 1 g, für welche nach der Atomgewichtsbestimmung das Atomgewicht 163.55 festgestellt wurde. Nach 2 Ammoniakfällungen an dem zuletzt genannten Materiale wurde ein Oxydgewicht von 0.7631 g mit dem Atomgewicht 163.31 erhalten. Durch partielle Abtreibung des Sulfats wurden 0.6877 g Oxyd mit Atomgewicht 163.33 erhalten und durch eine weitere Ammoniakfällung am letztgenannten Materiale 0.5378 g Oxyd mit dem Atomgewicht 163.55.

Die Atomgewichtsbestimmungen, welche durch Überführung des Oxyds in wasserfreies Sulfat ausgeführt wurden, sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt.

Eingewogenes Oxyd	Gebildetes Sulfat	Atomgewicht
0.3467	0.5687	163.57
0.3400	0.5579	163.40
0.3960	0.6496	163.55
0.7631	1.2524	163.31
0.6877	1.1286	163.33
0.5378	0.8822	163.55

Mittel: 163.451

Ho = 163.5.

Das Atomgewicht erwies sich also als konstant. Die kleinen Variationen in den verschiedenen Bestimmungen müssen Versuchsfehlern zugeschrieben werden, welche den angewandten Bestimmungsmethoden anhaften. Dafs das für die Atomgewichtsbestimmung angewandte Holmiumoxyd einen grofsen Reinheitsgrad besafs, geht aus der folgenden Untersuchung des Absorptionsspektrums bei 2- und  $\frac{1}{2}$ -norm. Nitratlösungen in Schichten von 10 cm hervor.

2-normale		$\frac{1}{2}$ -normale	
Wellenlänge	Intensität	Wellenlänge	Intensität
660.0—636.6	stark	657.7—655.1	schwach
		653.8—651.8	„
		644.6—641.8	stark
		641.4—638.4	„
551.0—548.4	sehr schwach	549.1	kaum sichtbar
546.7—532.6	stark	543.8—542.7	schwach
		541.1—540.1	„
		538.5—534.9	stark
523.0	kaum sichtbar		
491.6—490.4	sehr schwach	491.0	kaum sichtbar
488.6—482.7	ziemlich stark	486.0—484.6	ziemlich schwach
		483.0	kaum sichtbar
477.9—471.0	schwach, diffus	480.1	kaum sichtbar
		475.5—472.0	schwach diffus
469.0—467.2	ziemlich schwach	468.3—467.2	ziemlich schwach
460.4—444.6	sehr stark	455.4—445.9	sehr stark
428.4—425.2	ziemlich schwach, diffus	427.7—425.0	sehr schwach diffus
422.8—421.8	stark, scharf	422.3—421.6	ziemlich stark, scharf
421.0—414.3	stark	417.9—415.2	stark

Das stärkste Erbiumband, 523.0, ist kaum sichtbar in so starker Konzentration wie 2-norm. Lösung und kann in  $\frac{1}{2}$ -norm. Lösung nicht wahrgenommen werden, weshalb mein Holmiummaterial praktisch genommen von genanntem Erdmetalle befreit ist. Das Dysprosiumband  $\lambda$  475.5— $\lambda$  472.0 ist in 2- und  $\frac{1}{2}$ -norm. Lösungen von schwacher Intensität; das Dysprosiumband  $\lambda$  427.7— $\lambda$  425.0 ist in 2-norm. Lösungen ziemlich schwach und in  $\frac{1}{2}$ -norm. sehr schwach. Dafs



Dysprosium nur in sehr geringem Grade mein Holmiummaterial verunreinigt, geht auch daraus hervor, daß in den erbiumhaltigen Fraktionen der Nitratfraktionierung, welche gleich unterhalb des angewandten Holmiummaterialies belegen sind, die Dysprosiumbänder kaum sichtbar sind. Unter allen Umständen kann das gefundene Atomgewicht nur unerheblich von dem vorhandenen Dysprosiumgehalte influirt werden.

In der langen Serie der seltenen Erdmetalle nimmt Holmium seinen Platz zwischen Dysprosium und Erbium ein mit einem Atomgewicht, welches sich nahe dem des Dysprosiums anschließt. Die Atomgewichtsbestimmungen, welche in der letzten Zeit an den seltenen Erdmetallen ausgeführt worden sind, zeigen, daß die genannten Elemente mit Ausnahme von Yttrium paarweise mit Atomgewichten, welche einander nahe liegen, auftreten, ein Verhältnis, das durch die nachfolgende Zusammenstellung näher anschaulich gemacht wird:

La = 139.0
Ce = 140.25
Pr = 140.6
Nd = 144.3
Sm = 150.4
Eu = 152.0
Gd = 157.3
Tb = 159.2
Dy = 162.5
Ho = 163.5
Er = 167.4
Tu = 168.5
Yb = 172.9
Lu = 174.23

Das Holmiumoxyd ist in der Farbe schwach gelb und die Holmiumsalze sind gelb mit einem Stich in orange.

Vorliegende Untersuchung ist im chemischen Laboratorium der Universität zu Upsala ausgeführt worden. Herrn Prof. O. WIDMAN, dem Präfekten dieses Laboratoriums, welcher mir mit größter Bereitwilligkeit die Mittel zum Einkauf des teuren Materiales aus der SVANBERG'schen Stiftung zur Verfügung gestellt und meine Arbeit

immer mit Interesse verfolgt hat, bin ich dafür sehr zu Dank verbunden. Herrn cand. phil. G. K. ALMSTRÖM, welcher mir bei der Messung der Lage und der Intensität der Absorptionsbänder behilflich gewesen und der Aktiengesellschaft Rörstrand, welche mit grossem Entgegenkommen die Zerkleinerung und das Mahlen des Minerals ausgeführt, bitte ich hiermit meinen herzlichen Dank ausdrücken zu dürfen.

*Upsala, Chemisches Laboratorium der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 13. Mai 1911.

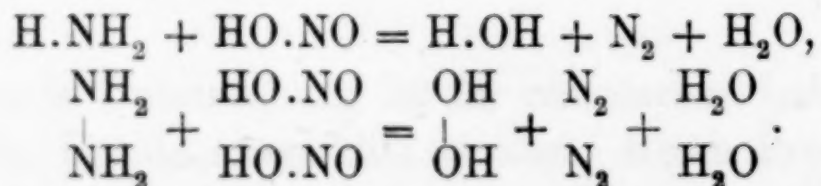


## Die Einwirkung von Hydrazinsulfat auf Nitrite und eine neue Methode zur Bestimmung des Stickstoffs in Nitriten.

Von

BIMAN BEHARY DEY und HEMENDRA KUMAR SEN.<sup>1</sup>

Im Anschluß an die Entdeckung der instabilen Alkylamin-nitrite durch RÂY und RAKSHIT<sup>2</sup> versuchten wir, die Nitrite der starken Basen Hydrazin und Hydroxylamin darzustellen. Die Möglichkeit einer Existenz von Hydrazinnitrit wurde erhöht durch die Existenz von Hydrazindithionat, das SABANEJEFF<sup>3</sup> beschrieben hat. Wir versuchten das Salz herzustellen durch doppelte Umsetzung zwischen Bariumnitrit und Hydrazinsulfat. Beim Mischen der Lösungen dieser beiden Stoffe fiel Bariumsulfat aus, und es fand eine mehr oder weniger starke Gasentwicklung statt, einerlei ob man die Reaktion bei der gewöhnlichen Laboratoriumstemperatur (32°) oder bei 0° in schmelzendem Eis ausführte; die Reaktion verlief jedoch in jedem Falle allmählich und die Gasentwicklung erfuhr im Laufe der Zeit eine Beschleunigung. Die sehr geringe Entwicklung von Gas bei den niedrigen Temperaturen jedoch, sowie die Fällung von Bariumsulfat schien auf die Bildung von Hydrazinnitrit in kalten Lösungen hinzudeuten, dessen Zersetzung bei Steigerung der Temperatur stark zunimmt. Die Isolierung des reinen Nitrits mußte deswegen aufgegeben werden und wir richteten unsere Aufmerksamkeit auf die systematische Untersuchung der entwickelten Gase, in der Hoffnung hierdurch Aufschluß über die Natur dieser Reaktion zu erhalten. Man vermutete zuerst, daß die freigemachte salpetrige Säure auf das Hydrazin oder auf das Amidoamin in derselben Weise wirkte, wie auf Ammoniak oder Amine, nämlich nach den folgenden Gleichungen:



<sup>1</sup> Aus dem Manuskript ins Deutsche übertragen von I. KOPPEL-Berlin.

<sup>2</sup> *Transact. Chem. Soc.* 1911.

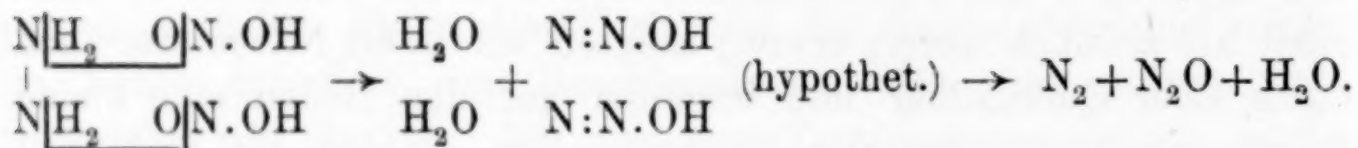
<sup>3</sup> *Journ. Chem. Soc.* 1899; Abstr. Part. II, S. 364.

Hieraus könnte scheinen, daß die Reaktion begleitet ist von der Bildung von Hydroperoxyd in der Lösung und wir versuchten deswegen, diesen Stoff nachzuweisen. Die Reaktionen mit Äther und Chromsäure sowie mit Titansäure zeigten jedoch, daß dieser Stoff nicht vorhanden war. Sodann analysierten wir das entwickelte Gas, welches wir in einem Eudiometer über einem umgekehrten Trichter im Reaktionsgefäß gesammelt hatten. Das Eudiometer war anfangs mit einer Lösung von Bariumnitrit gefüllt, während in dem Becherglas sich eine Lösung von Hydrazinsulfat befand. Als die Lösungen sich mischten, fand eine langsame Gasentwicklung statt, die mit der Zeit zunahm. Man ließ das Gas sich über Nacht sammeln. Eine rohe Analyse desselben zeigte, daß es aus beinahe gleichen Teilen Stickstoff und Stickoxydul bestand. Wie sich später zeigen wird, war dieses Verhältnis ein reiner Zufall, und die große Wassermenge, über der sich das Gas befand, löste eine beträchtliche Menge des erheblich löslichen Stickoxyduls. Ausgehend von dieser vorläufigen Beobachtung führten wir nunmehr genaue Versuche in der folgenden Weise aus: Eine ziemlich starke Lösung von Bariumnitrit (wir benutzten eine reine Lösung des Salzes, dargestellt durch Umsetzung von Silbernitrit und Bariumchlorid, weil sich das käufliche Bariumnitrit als ziemlich unrein erwies) saugten wir in ein Nitrometer nach CRUM über Quecksilber und brachten auf den Boden eine kleine Pastille von überschüssigem Hydrazinsulfat. Sobald das Hydrazinsalz die Nitritlösung berührte, trat eine stetige Gasentwicklung ein, deren Stärke mit der Zeit zunahm. Um die Reaktion schnell ablaufen zu lassen, schüttelte man das Nitrometer heftig. Wenn dann keine weitere Gasentwicklung stattfand, kehrte man es in einem Zylinder mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur um, und las das Volumen sogleich ab. Sodann führte man frisches Wasser durch den Becher des Nitrometers ein und schüttelte heftig, bis alles Stickoxydul gelöst und das Volumen konstant geworden war. Beim Wiederholen desselben Versuches fand man, daß zwar das Stickstoffvolumen für dieselbe Menge Bariumnitritlösung immer konstant war, daß aber das Gesamtvolumen des Gases ( $N_2$  und  $N_2O$ ) bei zwei Versuchen kaum übereinstimmte. Die Ursache hierfür lag nicht fern; denn als man die Verdünnung der Bariumnitritlösung innerhalb des Nitrometers veränderte, wechselte das Gasvolumen gleichfalls; es nahm zu mit der Konzentration der Bariumnitritlösung und verminderte sich mit der Verdünnung. Der Unterschied zwischen dem



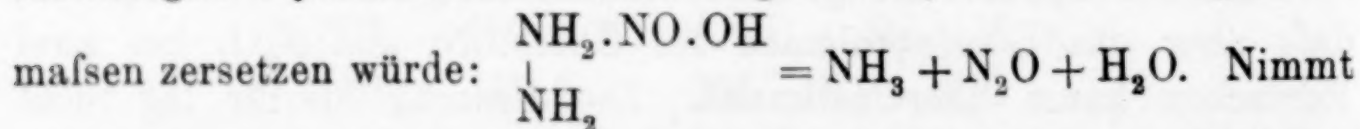
gesamten Volumen des Gases wird also offenbar bedingt durch mehr oder weniger groÙe Auflösung von Stickoxydul in dem Wasser, das zur Auflösung und zum Nachwaschen der Bariumnitritlösung erforderlich ist. Um demnach das ganze bei der Reaktion entstehende Gasvolumen zu erhalten, muß das Lösungswasser auf ein Minimum reduziert werden. In der Tat kann die theoretische Gasmenge nur erhalten werden, wenn die beiden Stoffe in festem Zustande miteinander reagieren. Bei einem Versuch, bei dem man eine sehr konzentrierte Lösung von Bariumnitrit und eine ganz geringe Menge Wasser zum Nachspülen benutzte (etwa 2 ccm), erhielt man die gröÙte Gasmenge und das Verhältnis von Stickoxydul zu Stickstoff war nicht länger 1:1, sondern nahezu 2:1. Unter der Annahme, daß das Defizit in der gefundenen Gasmenge auf die Auflösung von Stickoxydul in Wasser zurückzuführen wäre, und unter Anbringung der gewöhnlichen Korrekturen für die Löslichkeit von Stickoxydul in Wasser bei der Versuchstemperatur (32°) wurde das Verhältnis  $N_2O:N$  genau zu 2:1 gefunden.

Die gewöhnliche Zersetzung des zweisäurigen Hydrazinnitrits — unter Ausschlufs der Hydroperoxydtheorie — scheint den folgenden Weg zu gehen:



Diese Formel ist zwar ganz analog der Gleichung, die die Reaktion zwischen Hydroxylamin und salpetriger Säure unter Bildung von untersalpetriger Säure  $\begin{array}{c} N.OH \\ || \\ N.OH \end{array}$  darstellt, erklärt aber nicht die

gasometrischen Beziehungen zwischen Stickstoff und Stickoxydul, wie sie tatsächlich gefunden wurden. Es darf die Tatsache nicht außer Augen gelassen werden, daß der Versuch mit einem Überschufs von Hydrazinsalz ausgeführt wurde, und daß demnach die Bildung des einsäurigen Hydrazinnitrits sehr möglich ist, das sich folgender-



man die beiden Gleichungen zusammen, so findet man, daß das Verhältnis von Stickoxydul zu Stickstoff, wie es tatsächlich gefunden wurde, genau übereinstimmt mit dem nach diesen Gleichungen erforderlichen Verhältnis. Da nach diesen Gleichungen Ammoniak

eines der Reaktionsprodukte ist, so muß es als Sulfat in Lösung geblieben sein. Daß tatsächlich Ammoniak gebildet wird, ergibt sich ohne allen Zweifel durch Behandlung der zurückbleibenden Flüssigkeit mit Alkalihydroxyd, das eine deutliche Ammoniakentwicklung hervorruft. Wie weiterhin gezeigt werden wird, ist die quantitative Bestimmung der gebildeten Ammoniakmenge insofern zwecklos, als die Bestimmung des Verhältnisses des entwickelten Stickstoffs zu dem gesamten Nitritstickstoff des Bariumnitrits eine bessere Prüfung und Kontrolle über die tatsächlich verlaufenden Reaktionen liefert. Es ist wichtig zu bemerken, daß diese Angaben nicht nur für Bariumnitrit, sondern auch für die Nitrite der Alkalien, der alkalischen Erden, der Schwermetalle oder überhaupt für alle Nitrite gelten.

Diese Ausführungen mögen durch einige von den zahlreichen Versuchen näher erläutert werden.

#### Versuch mit Bariumnitritlösung.

I. 0.1 ccm der Vorratslösung von Bariumnitrit gab nach der Harnstoffmethode 3.2 ccm Stickstoff bei 30°; demnach ist der tatsächlich vorhandene Nitritstickstoff 1.6 ccm. — 0.5 ccm dieser Lösung, verdünnt auf 8 ccm, gaben mit überschüssigem festen Hydrazinsulfat im Nitrometer 11.5 ccm Gas und 5.3 ccm Stickstoff; die Löslichkeit von Stickoxydul in 8 ccm Wasser von der Versuchstemperatur 30° ergibt sich aus der Formel  $L = 1.305 - 0.0453 t + 0.00068 t^2 = 1.305 - 0.0453 \times 30 + 0.00068 \times 900 = 0.55$  (ungefähr).

Demnach ist für eine Verdünnung von 8 ccm die Löslichkeit  $8 \times 0.55 = 4.4$  ccm. Zählt man dies zu den erhaltenen 11.5 ccm Gas hinzu, so haben wir ein Gesamtvolumen von 15.9 ccm; nach den angeführten Gleichungen wäre ein Volumen von 16.0 ccm erforderlich. Die Menge Nitritstickstoff in 0.5 ccm der Bariumnitritlösung ist nach obigen Angaben 8 ccm. Bei diesem Versuch wurden durch Einwirkung von festem Hydrazinsulfat auf 0.5 ccm Bariumnitritlösung 5.3 ccm erhalten. Das Verhältnis dieser letzteren Menge zu der ersteren ist  $\frac{5.3}{8.0} = \frac{2}{3}$ , was zu erwarten war.

Eine bessere Bestätigung der angeführten Gleichungen war nicht zu erwarten, und demnach erübrigte sich eine Bestimmung des Ammoniaks.

II. 0.5 ccm derselben Lösung, verdünnt auf 5 ccm, gaben ein Gesamtvolumen von 13.1 ccm und 5.3 ccm Stickstoff. Berechnet man



die Löslichkeit nach der obigen Formel, so erhält man  $L = 5 \times 0.55 = 2.75$  ccm. Demnach ist das Gesamtvolumen gleich 15.85 ccm, das theoretische Volumen 16.00 ccm.

III. 0.5 ccm, verdünnt auf 2 ccm, gaben ein Gesamtvolumen von 14.7 ccm und 5.3 ccm Stickstoff.  $L = 2 \times 0.55 = 1.1$  ccm, demnach ist das Gesamtvolumen  $14.7 + 1.1 = 15.8$  ccm. Das theoretische Volumen beträgt 16 ccm.

#### Versuch mit Kaliumnitritlösung.

I. 0.5 ccm der Vorratslösung von Kaliumnitrit gaben nach der Harnstoffmethode 4.2 ccm  $N_2$ ; demnach beträgt der Nitritstickstoff 2.1 ccm. 2 ccm dieser Lösung mit Überschufs von festem Hydrazinsulfat gaben bei einer Verdünnung von 6.4 ccm im Nitrometer 13.1 ccm Gesamtgas und 5.65 ccm Stickstoff. Die Löslichkeit  $L$  berechnet sich zu  $6.4 \times 0.55 = 3.52$  ccm. Demnach beträgt das Gesamtvolumen  $13.1 + 3.52 = 16.62$  ccm, das theoretische Volumen 16.8 ccm.

II. 2.0 ccm der Kaliumnitritlösung gaben mit überschüssigem festem Hydrazinsulfat bei einer Verdünnung von 4.8 ccm ein Gesamtgasvolumen von 14.4 ccm und 5.6 ccm Stickstoff. Für die Löslichkeit ergibt sich  $L = 4.8 \times 0.55 = 2.64$  ccm; demnach ist das Gesamtvolumen 17.04 ccm, während das theoretische Volumen 16.8 ccm beträgt.

#### Versuch mit Silbernitritlösung.

Da dieses Nitrit nur sehr wenig in kaltem Wasser löslich ist, so ist der Nitritgehalt geeigneter Volumina dieser Lösung nur sehr gering und auch die erhaltene Gasmenge ist nur klein, da der größte Teil des Stickoxyduls in dem Lösungswasser für das Salz aufgelöst bleibt. 2 ccm der Lösung gaben nach der Harnstoffmethode 2.6 ccm Stickstoff, so daß also der Nitritstickstoff 1.3 ccm beträgt. 8.0 ccm dieser Lösung gaben nach dem Verdünnen auf 10 ccm im Apparat 5.0 ccm Gesamtgas und 3.45 ccm Stickstoff;  $L = 10 \times 0.55 = 5.5$ ; demnach Gesamtvolumen  $= 5 + 5.5 = 10.5$  ccm, theoretisches Gasvolumen 10.4 ccm.

#### Versuch mit Tetramethylammoniumnitrit.

Wir benutzten eine reine Probe dieses Stoffes, hergestellt durch Doppelzersetzung von Silbernitrit und Tetramethylammoniumjodid. I. 2.0 ccm der Vorratslösung gaben nach der Harnstoffmethode 4.6 ccm,

demnach entsprechen sie 2.3 ccm Nitritstickstoff. 4 ccm dieser Lösung gaben mit festem Hydrazinsulfat bei einer Verdünnung auf 6 ccm ein Gesamtgasvolumen von 6.1 ccm und 3.1 ccm Stickstoff. Gelöst ist  $L = 6 \times 0.55 = 3.3$  ccm. Demnach ist das Gesamtgasvolumen  $6.1 + 3.3 = 9.4$  ccm. Das theoretische Volumen beträgt 9.2 ccm.

II. 4.0 ccm der Vorratslösung gaben bei einer Verdünnung von 10 ccm ein Gesamtgasvolumen von 4.0 ccm und 3.1 ccm Stickstoff. Gelöst ist  $L = 0.55 \times 10 = 5.5$  ccm. Demnach beträgt das Gesamtgasvolumen  $4.0 + 5.5 = 9.5$  ccm. Das theoretische Volumen ist 9.2 ccm. Offenbar waren die 10 ccm Wasser nicht mit Stickoxydul gesättigt und das Volumen ist deswegen etwas zu groß.

#### Versuch mit Benzylaminnitrit.

(Neuerdings in diesem Laboratorium von RAY und DUTT isoliert; schwach gelbe schöne Platten, die im Vakuum unzersetzt sublimieren.) 1.0 ccm der Vorratslösung gab nach der Harnstoffmethode 2.0 ccm Stickstoff, was 1.0 ccm Nitritstickstoff entspricht. 4.0 ccm dieser Lösung gaben bei einem Volumen von 8 ccm im Nitrometer mit überschüssigem festem Hydrazinsulfat ein Gesamtgasvolumen von 3.7 ccm und 2.7 ccm Stickstoff; gelöst sind  $8 \times 0.55 = 4.4$  ccm; demnach beträgt das Gesamtvolumen 8.1 ccm, während das theoretische 8.0 ccm ist.

Die Nitrite von Ammonium, Natrium, Calcium, Strontium verhalten sich analog und es hat keinen Zweck die Beispiele zu häufen. Bemerkenswert ist, daß Amylnitrit sich anders verhielt, indem es überhaupt kein Gas entwickelte. Die Ursache hierfür ist klar: nicht-ionisierte Nitrite können sich an dieser Reaktion nicht beteiligen.

#### Bestimmung von Nitritstickstoff.

Das weitest reichende Ergebnis der auseinandergesetzten Reaktionen besteht darin, daß sie eine sehr leichte und zweckmäßige Bestimmung des Nitritstickstoffs im allgemeinen, sowie besonders bei organischen Basen, z. B. Tetraalkylammoniumbasen, ermöglicht. Beim Vergleich der obigen Zahlen erkennt man, daß in allen Fällen das Volumen des entwickelten Stickstoffs genau  $\frac{2}{3}$  von dem beträgt, der in der zum Versuch benutzten Nitritmenge enthalten ist. Es ist nicht zwecklos zu wiederholen, daß diese Genauigkeit des zurückbleibenden Stickstoffvolumens ohne Zweifel die beiden an-



gegebenen Gleichungen bestätigt. Man darf sagen, daß dieses Verfahren wenigstens so zweckmäÙsig und so genau ist, wie die Harnstoffmethode und seine Ausführung erfordert nicht mehr als 15 Minuten. Fast 50 Bestimmungen sind bisher gemacht worden und alle haben die angegebene Beziehung bestätigt. Einige Beispiele mögen dies zeigen. Der Nitritstickstoff, welcher sich nach der Harnstoffmethode berechnet, ist unter A und der nach der Hydrazinmethode gefundene unter B aufgeführt:

A	B
4.35	4.35
8.7	8.7
8.7	8.75
5.8	5.8
6.65	6.7
usw.	usw.

Im allgemeinen genügt dreimaliges Waschen mit 20 ccm Wasser in jedem Falle, um das Stickoxydul aufzulösen, und die außerordentlich kleine Löslichkeit von Stickstoff stört kaum das Ergebnis. Wir können das Verfahren durchaus neben der Harnstoffmethode empfehlen; vielleicht ist es dieser sogar vorzuziehen.

Wir sind nunmehr beschäftigt, die Einwirkung von Persulfaten auf Hydrazin- und Hydroxylaminsalze zu untersuchen und hoffen hierüber in kurzer Zeit berichten zu können.

Zum Schlusse möchten wir Herrn Professor P. C. RÂY für seine Anregungen und für die Überlassung einiger seiner neu hergestellten Aminnitrite unseren Dank aussprechen.

#### Nachschrift.

Nach Abschluß unserer Versuche fanden wir, daß E. FRANCKE<sup>1</sup> sowie GIRARD und SAPORTA,<sup>2</sup> die Einwirkung von Natriumnitrit auf Hydrazinsulfat untersucht haben. Ihre Angaben widersprechen aber einander und werden beide von unseren Versuchen nicht bestätigt. FRANCKE erhielt Stickoxydul und Ammoniak in gleichen Mengen, während GIRARD und SAPORTA Stickstoff und untersalpetrige Säure als Produkte der Reaktion bezeichnen.

<sup>1</sup> *Journ. Chem. Soc. Abstr.* 1909.

<sup>2</sup> *Journ. Chem. Soc. Abstr.* 1904.

*Calcutta, Chem. Laboratory, Presidency College. Scottish Churches College.*

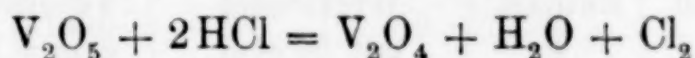
Bei der Redaktion eingegangen am 27. April 1911.

## Gleichzeitige volumetrische Bestimmung von Eisen und Vanadium.

Von

ERICH MÜLLER und OTTO DIEFENTHÄLER.

VON BUNSEN und MOHR<sup>1</sup> stammt die Methode, die Vanadinsäure in der Weise zu bestimmen, daß man auf dieselbe Salzsäure einwirken läßt und das nach der Gleichung



in Freiheit gesetzte Chlor jodometrisch bestimmt.

Das Verfahren wurde später von GIBBS,<sup>2</sup> MILCH,<sup>3</sup> ROSENHEIM<sup>4</sup> und HOLVERSCHEIT<sup>5</sup> benutzt, resp. geprüft. Die drei zuletzt genannten erhielten nach demselben zu niedrige Resultate. GOOCH und STOCKEY<sup>6</sup> gelang es dahingegen, bei hinreichend langer Einwirkung fast alle Vanadinsäure zu reduzieren. Sie zeigten auch, daß es dann möglich sei, nicht nur jodometrisch das entwickelte Chlor, sondern auch in der verbleibenden Lösung das Vanadylsalz mit Permanganat unter Zusatz von Manganosalz zu titrieren.

Diese Feststellung benutzt CAMPAGNE<sup>7</sup> für sein Verfahren der Vanadinbestimmung. Nach ihm wird die Lösung des Vanadats, die höchstens 0.1 g Vanadin enthalten soll, dreimal mit je 50 ccm Salzsäure ( $D = 1.17$ ) auf ein sehr kleines Volumen eingedampft. Der nach dem dritten Eindampfen verbleibende Rückstand wird mit 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt, bis zum Entweichen von weißen Dämpfen erhitzt und nach dem Verdünnen mit Wasser auf 300 ccm bei 60° mit Permanganat titriert.

Als wir die Methode bei der Untersuchung von Ferrovanadium anwenden wollten, stießen wir auf groÙe Unregelmäßigkeiten in

<sup>1</sup> BUNSEN, *Lieb. Ann.* **96**, 265. — MOHR, *Titriermeth.* V, S. 314.

<sup>2</sup> *Proc. Am. Acad.* **10**, 250.

<sup>3</sup> MILCH, *Inaug.-Diss.*, Berlin 1890.

<sup>4</sup> ROSENHEIM, *Lieb. Ann.* **251**, 197.

<sup>5</sup> HOLVERSCHEIT, *Inaug.-Diss.*, Berlin 1890.

<sup>6</sup> GOOCH und STOCKEY, *Chem. News* **87**, 133; *Z. anorg. Chem.* **32**, 456.

<sup>7</sup> CAMPAGNE, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **36**, 3164.



den Resultaten, so dafs wir uns zu einer Prüfung derselben genötigt sahen.

Zirka 7.5 g reinste Vanadinsäure wurden mit Natriumkaliumkarbonat aufgeschlossen und zu 500 ccm gelöst. In 15 ccm dieser Lösung wurde durch Reduktion mit schwefliger Säure 0.2220 g  $V_2O_5$  gefunden. Nun wurden aliquote Teile dieser Lösung genau nach Vorschrift von CAMPAGNE maßanalytisch untersucht. Die Resultate enthält die folgende Tabelle 1.

Tabelle 1.

Reduktion der Vanadinsäure mit Salzsäure nach CAMPAGNE.

15 ccm  $V_2O_5$ -Lösung gebrauchten nach Reduktion mit  $SO_2$  24.34ccm 0.1-n.  $KMnO_4$ .

Vers.- Nr.	Verwendet ccm $V_2O_5$ - Lösung	Enthalt. g $V_2O_5$	Wievielmals mit 50 ccm HCl eingedampft	Verbraucht ccm 0.1-n. Permanganat	d. i. zu wenig gegen $SO_2$ Reduktion %
1	15	0.2220	3 mal	22.20	8.79
2	10	0.1480	3 „	14.40	11.28
3	10	0.1480	6 „	15.40	5.12
4	10	0.1480	6 „	15.50	4.50
5	10	0.1480	8 „	15.50	4.50

Die Resultate müssen als sehr unbefriedigende bezeichnet werden. Selbst nach achtmaligem Eindampfen mit HCl bleibt der Permanganatverbrauch noch wesentlich hinter dem zurück, der bei Reduktion mit schwefliger Säure auftritt.

Da nun CAMPAGNE angibt, nach seiner Methode eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit der Reduktionsmethode durch  $SO_2$  erhalten zu haben, so muß wohl in der Art der Ausführung seiner Methode ein Moment mitspielen, welches aus seiner Beschreibung nicht genügend hervorgeht. Wir sind der Ursache für die geringe Übereinstimmung unseres Befundes mit dem seinigen nicht weiter nachgegangen, da wir eine wesentliche Vereinfachung und Verbesserung der Reduktionsmethode mit Salzsäure fanden, die darin besteht, dafs dieselbe bei Gegenwart von Alkohol ausgeführt wird.

Zunächst machten wir Versuche, die Vanadinsäure mit Salzsäure ( $D = 1.17$ ) und Alkohol ein oder mehrere Male ähnlich wie CAMPAGNE in einer Porzellanschale einzudampfen und nach Abdampfen mit Schwefelsäure (zur Vertreibung der Chloride) und Verdünnen mit Wasser auf 300 ccm bei  $60^\circ$  mit Permanganat zu titrieren. Die dabei erhaltenen Resultate bringt Tabelle 2.

Tabelle 2.

Reduktion der Vanadinsäure mit Salzsäure und Alkohol in offener Schale.  
10 ccm  $V_2O_5$ -Lösung gebrauchten nach Reduktion mit  $SO_2$  16.23 ccm 0.1-n.  $KMnO_4$ .

Vers.- Nr.	Verwendet ccm $V_2O_5$ - Lösung	Enthaltend g $V_2O_5$	Eingedampft mit ccm		Wie oft	Verbraucht ccm Permanganat	d. i. zu wenig gegen $SO_2$ Reduktion %
			HCl	Alkohol			
6	15	0.2220	50	30	2 mal	24.10	0.99
7	10	0.1480	60	40	1 „	15.85	2.34
8	10	0.1480	40	40	1 „	15.60	3.88
9	10	0.1480	50	50	2 „	16.02	1.29
10	10	0.1480	50	50	3 „	16.00	1.42
11	10	0.1480	50	50	6 „	16.07	0.99
12	10	0.1480	50	50	2 „	15.90	2.03

Wie man sieht, werden beim Behandeln mit Salzsäure und Alkohol die Fehler wesentlich geringer. Indessen schwanken doch die Werte nicht unbedeutend. Da die Vermutung nahe lag, daß der Grund in dem verschieden schnellen Abdampfen des Alkohols in den Schalen zu suchen sei, so wiederholten wir die Versuche, indem die Reaktion in einem Erlenmeyerkölbchen vorgenommen wurde. In diesem wurde also die Vanadinsäure mit Salzsäure und Alkohol versetzt und so lange auf dem Drahtnetz zum Sieden erhitzt, bis die Lösung rein blau geworden war. Danach wurde sie in eine Schale gespült, zur Trockne verdampft, 5 ccm konzentrierte Schwefelsäure zugegeben und bis zum Auftreten weißer Dämpfe auf dem Luftbad erhitzt. Nach dem Verdünnen mit Wasser auf 300 ccm wurde bei 60° mit Permanganat titriert. Die Resultate finden sich in Tabelle 3.

Tabelle 3.

Reduktion der Vanadinsäure mit Salzsäure und Alkohol im Erlenmeyerkolben.  
20 ccm  $V_2O_5$ -Lösung brauchten nach Reduktion mit  $SO_2$  18.12 ccm  $KMnO_4$ .

Vers.- Nr.	Verwendet ccm $V_2O_5$ - Lösung	Erhitzt mit ccm		Verbraucht ccm Permanganat	Zuviel gegen Reduktion mit $SO_2$ %
		HCl	Alkohol		
13	20	5	50	18.29	0.94
14	20	10	50	18.37	1.38
15	20	20	50	18.33	1.16
16	20	50	50	18.28	0.88
17	20	50	50	18.19	0.39



Während beim Eindampfen in der offenen Schale die Resultate etwas zu niedrig ausfallen, werden sie beim Behandeln im Erlenmeyerkolben etwas zu hoch gegen die mit  $\text{SO}_2$  erhaltenen.

Zahlreiche Versuche, die wir nicht im einzelnen wiedergeben wollen, bringen für diese Erscheinung folgende Erklärung.

Wenn man in einer offenen Schale die zu untersuchende Lösung auf dem Wasserbade mit Salzsäure und Alkohol erhitzt, so verdampft diese am Rande des Meniskus, bevor noch die Vanadinsäure vollständig reduziert ist. Diese scheidet sich dort in Gestalt konzentrischer Ringe ab. Es zeigt sich infolgedessen schon ein Unterschied in den Resultaten, wenn man einmal eine ganz flache, das andere Mal eine gewölbte Schale zum Eindampfen benutzt. Im letzten Falle erhält man höhere, den verlangten näherliegende Reduktionswerte.

Bei der Einwirkung von Salzsäure und Alkohol auf die Vanadinsäurelösung im Erlenmeyerkolben kann das nicht vorkommen; hier ist auch die Reduktion zu Vanadylsalz eine vollständige, aber beim nachfolgenden Eindampfen der reduzierten Lösung auf dem Wasserbade werden hartnäckig von der scheinbar trockenen Masse kleine Mengen von Alkohol oder Aldehyd zurückgehalten, die bei der darauf folgenden Titration Permanganat verbrauchen und zu hohe Resultate bedingen.

Dieser Umstand spielt natürlich auch bei dem Arbeiten in der offenen Schale eine Rolle; wenn aber dort trotzdem keine zu hohen Resultate gefunden werden, so liegt das daran, daß das durch die organischen Stoffe bedingte Zuviel an Permanganatverbrauch durch das von unreduzierter Vanadinsäure herrührende Zuwenig mehr oder weniger kompensiert wird.

Auf diesen Einfluß der organischen Stoffe auf das Titrationsergebnis wurden wir durch die Beobachtung gelenkt, daß die nach Beendigung der Titration durch den geringen Überschuss des Permanganats bewirkte Rosafärbung alsbald wieder verschwand, was bei der Reduktionsmethode mit schwefliger Säure nicht der Fall ist. Verschiedene Male liefs sich sogar Geruch nach Aldehyd erkennen.

Um diesen Übelstand zu beseitigen, verfahren wir so, daß wir nach dem Eindampfen die Schale mit der reduzierten Lösung noch 10—15 Minuten auf dem siedenden Wasserbad beliefsen und während dieser Zeit ab und zu mit einem Glasstab die grünen, noch feuchten Stellen des Rückstandes rieben, bis die Masse nicht

mehr klebrig erschien.<sup>1</sup> Die erhaltenen Resultate stimmen dann mit den nach der Reduktionsmethode durch  $\text{SO}_2$  erhaltenen fast genau überein, wie die Tabelle 4 zeigt.

Tabelle 4.

Reduktion der Vanadinsäure mit 15 ccm konzentrierter  $\text{HCl}$  und 50 ccm Alkohol im Erlenmeyerkolben und Vertreiben der organischen Stoffe.

20 ccm der Vanadinsäurelösung gebrauchten nach Reduktion mit  $\text{SO}_2$   
17.96 ccm 0.1-n.  $\text{KMnO}_4$ ; entsprechend 0.1638 g  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

Vers.- Nr.	Verwendet ccm $\text{V}_2\text{O}_5$ - Lösung	Enthalt. g $\text{V}_2\text{O}_5$	Verbrauch an $\text{KMnO}_4$ 0.1-n.	d. s. g $\text{V}_2\text{O}_5$	Fehler gegen die Reduktion mit $\text{SO}_2$	
					g	%
18	20	0.1638	17.92	0.1634	-0.0004	-0.22
19	20	0.1638	17.98	0.1640	+0.0002	+0.11
20	20	0.1638	17.92	0.1634	-0.0004	-0.22
21	20	0.1638	17.96	0.1638	$\pm 0.0000$	$\pm 0.00$
22	20	0.1638	17.96	0.1638	$\pm 0.0000$	$\pm 0.00$

Ferrisalze werden beim Erhitzen mit Alkohol und Salzsäure nicht reduziert und es schien dadurch eine einfache Methode zur Bestimmung des Vanadiums neben Eisen gegeben zu sein.

Es zeigte sich aber, daß bei Gegenwart von viel Eisen stets zu hohe und nicht übereinstimmende Resultate für das Vanadium erhalten wurden. Eine eingehende Verfolgung der Erscheinung lehrte, daß bei größeren Mengen von Abdampfückstand es nicht möglich ist, durch Erhitzen auf dem Wasserbad die organische Substanz zu entfernen, daß diese aber nur dann Permanganat verbraucht, wenn man mit Schwefelsäure abraucht und dann verdünnt, dagegen nicht, wenn man das Abrauchen unterläßt, den Abdampfückstand einfach in wenig konzentrierte Salzsäure löst und nach dem Verdünnen Mangansulfat zusetzt.

Diese Feststellung brachte eine wesentliche Vereinfachung unserer Methode, indem es nun auch nicht mehr nötig war, die mit Salzsäure und Alkohol versetzte, auf Vanadium zu untersuchende — eisenfreie oder eisenhaltige — Lösung völlig zur Trockne einzu-

<sup>1</sup> Es empfahl sich nicht — was vielleicht bequemer erscheint — die Schale vom Wasserbad zu entfernen und auf dem Luftbad weiter zu erhitzen, da hierbei wahrscheinlich eine durch den Luftsauerstoff bewirkte Rückoxydation der Vanadylverbindung stattfand; denn die Resultate fielen dann etwas zu niedrig aus.



dampfen. Es genügt vielmehr, sie in demselben Gefäß, einem Becherglas, auf ca. 5 ccm einzuengen und nach dem Verdünnen nach ZIMMERMANN-REINHARD<sup>1</sup> mit Permanganat zu titrieren. Die Titration kann man bequem bei gewöhnlicher Temperatur ausführen; sie gilt als beendet, wenn man die Rosafärbung  $\frac{1}{2}$  Minute bestehen bleibt.

Es erscheint überflüssig Zahlen anzuführen, wenn wir bemerken, daß auf diesem Wege sehr genaue Resultate für das Vanadium erhalten werden.

Man kann die Bestimmung des vorhandenen Eisens an die des Vanadins anschließen, wenn man nach der Titration des letzteren mit Permanganat die Lösung mit schwefliger Säure behandelt und danach wieder mit Permanganat austitriert, wodurch man die Summe von Vanadin und Eisen ermittelt. Bequemer ist es aber, von der mit Alkohol und Salzsäure reduzierten Lösung in einem Teil das Vanadin mit Permanganat, in dem anderen das Eisen jodometrisch zu bestimmen; denn die eisenfreie, mit Salzsäure und Alkohol reduzierte Vanadinsalzlösung scheidet beim Zusatz von Jodkalium kein Jod aus und verbraucht höchstens 1 Tropfen einer  $\frac{1}{20}$ -norm. Jodjodkaliumlösung.

Wir geben daher folgende Vorschrift z. B. für die Bestimmung von Eisen und Vanadium in Ferrovanadium.

Etwa 1 g der Legierung wird nach event. Pulvern in einem bedeckter Becherglas in nicht zuviel konzentrierter Salpetersäure gelöst. Danach wird die überschüssige Säure möglichst abgedampft mit wenig konz. HCl die Salpetersäure zerstört und nach Zusatz von 20 ccm konzentrierter Salzsäure und 50 ccm Alkohol auf dem Drahtnetz unter gelindem Sieden, zum Schlufs im Wasserbade bis auf ca. 5 ccm eingedampft. Nun spült man mit Wasser in einen Meßkolben und füllt zur Marke auf.

Ein aliquoter Teil davon wird zur jodometrischen Bestimmung des Eisens benutzt, wobei man sich an die in TREADWELL'S Lehrbuch<sup>2</sup> gegebenen Vorschriften hält.

Der Rest wird auf Vanadin mit Permanganat 0.1-norm. titriert, die Mengen, die man für die Bestimmung auf Eisen und Vanadium benutzt, richten sich nach dem Mengenverhältnis der letzteren in der Legierung.

Die Resultate für die Eisenbestimmung fallen gewöhnlich etwa 0.5% vom wahren Eisengehalt zu hoch aus. Wünscht man gröfsere

<sup>1</sup> TREADWELL, Lehrb. d. anal. Chem. II, 5. Aufl., S. 506.

<sup>2</sup> TREADWELL, Quant. Analyse, 5. Aufl., S. 559.

Genauigkeit, so bestimmt man das Eisen, wie oben beschrieben, durch Reduktion mit schwefliger Säure.

Wer eine große Anzahl derartiger Bestimmungen auszuführen hat, kann die Analyse etwas beschleunigen, wenn er statt des Gemisches von konzentrierter Salzsäure und Alkohol einen mit Salzsäuregas gesättigten 96%igen Alkohol benutzt. Es genügen dann zur Reduktion 15—20 ccm.

Schließlich sei noch bemerkt, daß bei Behandlung der Vanadinsäure mit Alkohol und Schwefelsäure ebenfalls Reduktion eintritt. Indessen treten hierbei gleichzeitig organische, Permanganat verbrauchenden Stoffe auf.

*Stuttgart, Institut für Elektrochemie und techn. Chemie der technischen Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Mai 1911.

---



## Über die Verbindungen von Ammoniak und Wasser.

Von

A. SMITS und S. POSTMA.<sup>1</sup>

(Erste Mitteilung.)

Mit 1 Figur im Text.

Schon oft hat man sich die Frage gestellt, was geschieht, wenn  $\text{NH}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  zusammengebracht werden, aber es war noch nicht gelungen eine in jeder Hinsicht befriedigende Antwort zu erlangen.

Dafs wir es hier neben dem physischen Prozeß auch noch mit einer chemischen Umsetzung zu tun haben, darauf weisen die Abweichungen des Gesetzes HENRYs hin, sowohl wie die groÙe Mischungswärme; aber welche diese chemische Umsetzung ist, das war noch unbekannt. Wenn man überlegt, welche die am meisten wichtigen Resultate sind, welche man von den Lösungen von  $\text{NH}_3$  in Wasser heute weiß, dann sind diese die folgenden: Beim Lösen von  $\text{NH}_3$  in Wasser wird die  $\text{OH}'$ -Ionenkonzentration vergrößert, so dafs  $\text{NH}_3$  in Wasser gelöst, sich wie eine ziemlich schwache Base verhält. Weiter zeigte es sich, dafs die Lösung dieselben  $\text{NH}_4$ -Ionen enthält, die von Ammoniumsalzen abdissoziiert werden, und dafs die elektrische Dissoziation in der wässerigen  $\text{NH}_3$ -Lösung nicht nur durch Erhöhung der  $\text{OH}'$ -Ionenkonzentration, sondern auch durch Erhöhung der  $\text{NH}_4$ -Ionenkonzentration zurückgedrängt wird.

Dafs sich in einer wässerigen Lösung von Ammoniak freies  $\text{NH}_3$  befindet, wurde von HANTZSCH und SEBALDT<sup>2</sup> gezeigt durch Ausschütteln mit Lösungsmittel für  $\text{NH}_3$ , wie  $\text{CHCl}_3$ , woraus sich ergab, dafs die Teilung von  $\text{NH}_3$  zwischen Wasser und Chloroform von der Temperatur abhängig ist und bei Temperaturerhöhung mehr  $\text{NH}_3$  in die Chloroformschicht übergeht.

Hieraus hat man geschlossen, dafs man es bei der Lösung von  $\text{NH}_3$  in Wasser mit der Bildung einer Verbindung zu tun hat, deren Konzentration bei Temperaturerniedrigung steigt. Nach Analogie

<sup>1</sup> Koninkl. Akad. van Wetenschappen 26. Juni 1909, S. 94.

<sup>2</sup> Zeitschr. phys. Chem. 30 (1899), 258.

des Verhaltens von substituierten organischen Derivaten des Ammoniaks haben nun HANTZSCH und SEBALDT versucht plausibel zu machen, daß diese Verbindung nicht  $\text{NH}_4\text{OH}$  ist, sondern ein Hydrat  $(\text{NH}_3)_m(\text{H}_2\text{O})_n$  von unbekannter Zusammensetzung.

Darauf haben ABEGG und RIESENFELD<sup>1</sup> gemeint, diese Ansicht stützen zu können, indem sie zeigten, daß die  $\text{NH}_3$ -Spannung einer wässerigen Ammoniaklösung durch Zufügung von Salzen, welche mit  $\text{NH}_3$  keine komplexen Verbindungen bilden, am meisten zunimmt, wenn diese Salze selber groÙe Neigung zur Hydratbildung zeigen.

Geht man jetzt diesen und noch anderen Beweggründen nach, wodurch man zum Schluß kommt, daß in einer wässerigen Lösung von Ammoniak nicht  $\text{NH}_4\text{OH}$ , sondern Hydrate von Ammoniak vorkommen sollen, dann scheint uns die Beweisführung ganz und gar nicht überzeugend, und der Schluß ist demzufolge groÙen Bedenken unterworfen.

Wenn man statt  $\text{NH}_4\text{OH}$  die Formel  $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  schreibt, will man damit sagen, daß man es mit einer Verbindung zu tun hat, welche sich nicht wie eine Base verhält. Nun verhält sich aber die wässerige Lösung von  $\text{NH}_3$  allerdings wie die Lösung einer Base, aber dieses versucht man im Lichte der Theorie von WERNER dadurch zu erklären, daß ein Teil der freien  $\text{NH}_3$ -Molekeln infolge ihrer Nebenvalenzen sich mit den H-Ionen von dem Wasser zu Kationen verbinden, wobei dann das Wassergleichgewicht dermaßen verschoben wird, daß die OH-Ionen in ÜbermaÙ kommen.

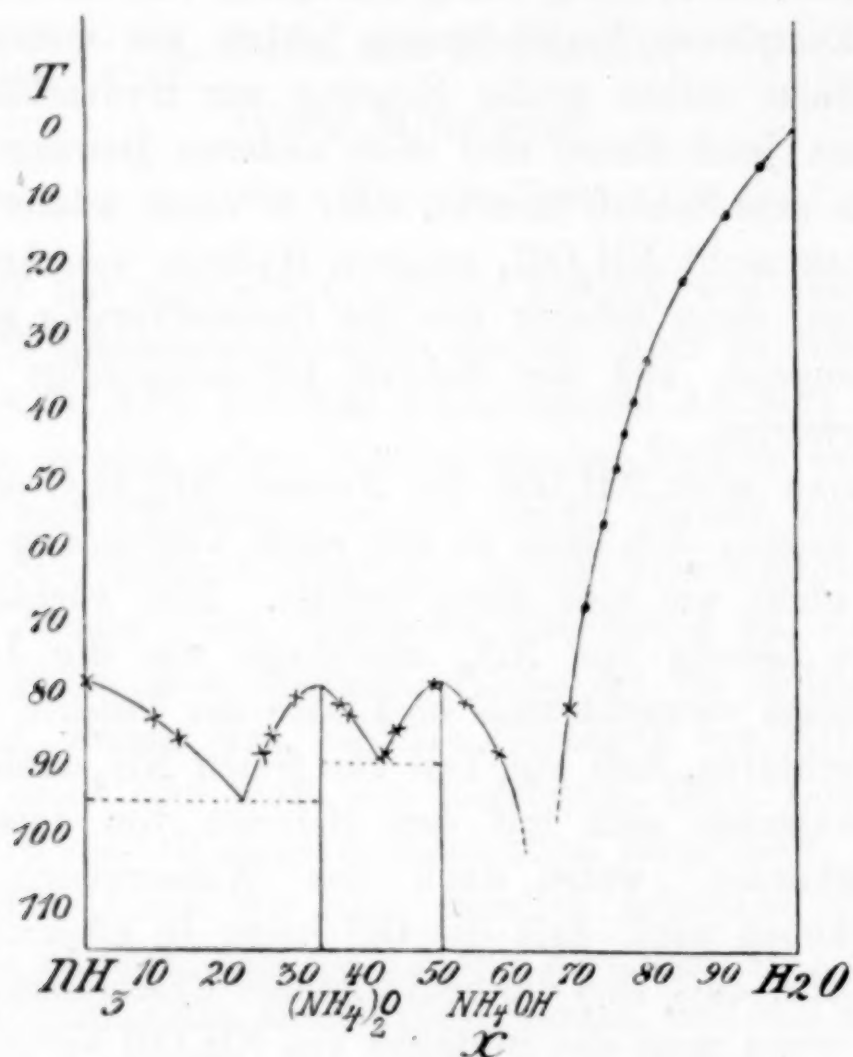
Es ist wahr, daß sich die beobachteten Erscheinungen erklären lassen, auch wenn man das Bestehen von  $\text{NH}_4\text{OH}$  verneint, aber für diese Verneinung hat man keinen soliden Grund, während keine einzige Erscheinung mit der Annahme im Widerspruch ist, daß in der wässerigen Ammoniaklösung  $\text{NH}_4\text{OH}$  vorkommt, das einerseits mit  $\text{NH}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  und andererseits mit den Ionen  $\text{NH}_4$  und OH im Gleichgewicht ist. Die Untersuchungen, von welchen hier die ersten Resultate mitgeteilt werden sollen, betreffen nicht die Frage, welche die vorigen Untersucher auf diesem Gebiete sich stellten; sie beschäftigen sich einfach mit der Frage, „was sind, abgesehen von der Struktur, die Verbindungen, welche sich aus Gemischen von  $\text{NH}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  durch Abkühlung absetzen können“. Diese Frage erschien uns bedeutend, auch weil man aus der Abscheidung einer Verbindung im festen Zustande mit groÙer Wahrscheinlichkeit auf

<sup>1</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 40 (1902), 84 und 45 (1903), 462.



das Bestehen dieser Verbindung in der Auflösung schliessen kann. Die Untersuchung der Schmelzlinie ergab das folgende Resultat (Figur):

In dieser graphischen Darstellung sind durch Punkte die Resultate der Untersuchungen PICKERINGS<sup>1</sup> angegeben, und so sehen wir, daß, indem PICKERING durch unvollständige Untersuchung nichts



Merkwürdiges gefunden hat, hier zwei Verbindungen entdeckt worden sind, in welchen  $NH_3$  und  $H_2O$  sich in den Verhältnissen 1:1 und 2:1 miteinander verbunden haben.

Dieses Resultat ist nicht ohne Bedeutung, denn auf Grund der Analogie, welche zwischen den Ammoniumsalzen und denjenigen der Alkalien besteht, liefs sich schon erwarten, daß  $NH_4$  sich mit der OH-Gruppe und mit Sauerstoff vereinigen sollte in denselben Verhältnissen, wie man das zum Beispiel bei Kalium findet, und wenn man jetzt wegen der hier oben erwähnten Gründe die gefundenen Verbindungen nicht in der Gestalt von Hydraten, sondern in der Form von Ammoniumverbindungen schreibt, dann bekommt man in

<sup>1</sup> Journ. Chem. Soc. 63 (1890), 141.

der Tat  $\text{NH}_4\text{OH}$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ , wovon die erste Substanz bei ungefähr  $-77^\circ$  und die zweite bei ca.  $-78^\circ$  schmilzt.

Indem die Mitteilung von mehreren Besonderheiten bis später aufgeschoben werden soll, sei hier allein noch erwähnt, daß, wie zu erwarten war, die Untersuchung an der Seite des Wassers bei niedriger Temperatur durch die große Viskosität der Flüssigkeit sehr erschwert wurde, so daß das Eutektikum zwischen  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NH}_4\text{OH}$  vorläufig nicht bestimmt werden konnte.<sup>1</sup>

Schließlich sei noch erwähnt, daß Herr RUPPERT<sup>2</sup> kurze Zeit nach uns eine Abhandlung über denselben Gegenstand publizierte, und daß seine Resultate vollkommen mit den unsrigen übereinstimmen.

---

<sup>1</sup> Diese Untersuchungen werden in verschiedener Richtung fortgesetzt und über die Aminen ausgebreitet.

<sup>2</sup> *Journ. Amer. Chem. Soc.* **31** (1909), 866.

*Ams'erdam, Chemisches Laboratorium der Universität, April 1911.*

Bei der Redaktion eingegangen am 25. April 1911.



## Die Perjodide und Perbromide der Erdalkalimetalle.

Von

W. HERZ und ALFRED BULLA.

Vor kurzem haben W. HERZ und ALFRED KURZER<sup>1</sup> gelegentlich einer Abhandlung über die Geltung des Verteilungssatzes in gemischten Lösungsmitteln gezeigt, daß sich — in Bestätigung einer Angabe von JUL. MEYER<sup>2</sup> — ein Bariumperjodid  $\text{BaJ}_4$  bilden kann. Wir haben diese Untersuchungen fortgesetzt und auf die anderen Erdalkalimetalle sowie die Bromide ausgedehnt.

Unsere Versuchsanordnung schließt sich an die Überlegungen von JAKOWKIN<sup>3</sup> über das Kaliumtrijodid an. Eine wässrige Lösung von Bariumjodid wurde mit wechselnden Jodmengen versetzt und mit Kohlenstofftetrachlorid bei 25° geschüttelt. Aus dem Jodgehalt des Kohlenstofftetrachlorids kann man gemäß dem Verteilungskoeffizienten des Jods zwischen Wasser und Tetrachlorkohlenstoff (85.5 nach JAKOWKIN) die Menge des freien Jods in der wässrigen Phase berechnen. Ist darin die anfängliche Millimolzahl  $\text{BaJ}_2$  auf 10 ccm gleich  $a$ , wozu im ganzen — durch Titration feststellbar —  $b$  Millimole  $\text{J}_2$  kommen, und bleiben  $x$  Millimole frei, so sind  $b-x$  an das Bariumjodid gebunden, während die Menge des unverbundenen Bariumjodids  $a-(b-x)$  beträgt. Der Reaktion



entspricht die Gleichung des Massenwirkungsgesetzes

$$\frac{[\text{BaJ}_2][\text{J}_2]}{[\text{BaJ}_4]} = \text{konst.},$$

wobei die eingeklammerten Formeln die Konzentrationen bedeuten. Bei Einsetzung der obigen Werte wird

$$\frac{[a-(b-x)]x}{b-x} = \text{konst.}$$

<sup>1</sup> Z. f. Elektrochem. 16, 869.

<sup>2</sup> Z. anorg. Chem. 30, 113.

<sup>3</sup> Zeitschr. phys. Chem. 20, 19.

Bariumperjodid  $\text{BaJ}_4$ .

$a$	$g^1$	$b$	$x$	$b-x$	$a-(b-x)$	$k$
1.054	0.009306	0.01683	0.00011	0.01672	1.0373	0.00683
1.054	0.01782	0.02871	0.00021	0.02850	1.0255	0.00753
1.054	0.02574	0.04455	0.00030	0.04425	1.00975	0.00678
1.054	0.04010	0.07128	0.00047	0.07081	0.98319	0.00653
1.054	0.06544	0.1099	0.00077	0.10913	0.94487	0.00667

Die Existenz des  $\text{BaJ}_4$  in der Lösung wird durch die Konstanz der  $K$ -Reihe erwiesen.

Bei höheren Jodkonzentrationen werden die  $K$ -Werte stetig kleiner, was vielleicht im Sinne einer noch stärkeren Polyjodidbildung zu erklären ist, ähnlich wie es auch bei dem System Jod—Jodkalium zu sein scheint, worüber eine ganze Zahl von Untersuchungen bekannt ist.

Entsprechende Verhältnisse liegen beim Calciumjodid vor, wie die folgende Tabelle zeigt, wo die Bezeichnungen wie vorher sind, nur daß  $a$  jetzt Millimole  $\text{CaJ}_2$  bedeutet.

Calciumperjodid  $\text{CaJ}_4$ .

$a$	$g$	$b$	$x$	$b-x$	$a-(b-x)$	$k$
1.0814	0.00792	0.01188	0.00009	0.01179	1.06961	0.00815
1.0814	0.01832	0.02822	0.00021	0.02801	1.05339	0.00789
1.0814	0.03069	0.04752	0.00036	0.04716	1.03424	0.00789
1.0814	0.03762	0.05940	0.00044	0.05896	1.02244	0.00765
1.0814	0.05247	0.08118	0.00061	0.08057	1.00083	0.00756

Hier ist die Tendenz der  $K$ -Werte zum langsamen Abfall noch etwas stärker vorhanden.

Schließlich führen wir die analogen Bestimmungen beim Strontiumjodid an; unsere Zahlen können wir aber nur als bedingt richtig ansprechen, da das Strontiumjodid nicht ganz rein war; deshalb sind die angegebenen  $K$ -Werte wahrscheinlich etwas zu hoch.

Strontiumperjodid  $\text{SrJ}_4$ .

$a$	$g$	$b$	$x$	$b-x$	$a-(b-x)$	$k$
1.246	0.01287	0.01832	0.00015	0.01817	1.2278	0.0101
1.246	0.01832	0.02673	0.00021	0.02652	1.2195	0.00965
1.246	0.03109	0.04495	0.00036	0.04459	1.2014	0.00970
1.246	0.03901	0.05643	0.00046	0.05597	1.1900	0.00976
1.246	0.05445	0.07920	0.00064	0.07856	1.1674	0.00949

Bei den Erdalkalimetallbromiden ist die entsprechende Tendenz zur Perbromidbildung vorhanden; die Dissoziationskonstante ist er-

<sup>1</sup> Die titrierten Millimole in 10 ccm Kohlenstofftetrachlorid.



heblich gröfser, wie die beiden folgenden Tabellen zeigen, bei denen  $g$ ,  $b$ ,  $x$  nunmehr Millimole  $\text{Br}_2$  bedeuten. Der Verteilungskoeffizient des Broms zwischen Wasser und Tetrachlorkohlenstoff ist nach HERZ und KURZER (l. c.) gleich 22.7.

Bariumperbromid  $\text{BaBr}_4$ .

$a$	$g$	$b$	$x$	$b-x$	$a-(b-x)$	$k$
0.9936	0.02970	0.00544	0.00131	0.00413	0.98947	0.314
0.9936	0.08464	0.01386	0.00373	0.01013	0.98347	0.362
0.9936	0.13315	0.01881	0.00587	0.01294	0.98066	0.445
0.9936	0.17820	0.02623	0.00785	0.01838	0.97522	0.416
0.9936	0.21980	0.03267	0.00968	0.02299	0.97061	0.408

Calciumperbromid  $\text{CaBr}_4$ .

$a$	$g$	$b$	$x$	$b-x$	$a-(b-x)$	$k$
1.014	0.02277	0.003460	0.00100	0.00246	1.01154	0.411
1.014	0.06039	0.009405	0.00266	0.006745	1.007255	0.396
1.014	0.08712	0.01287	0.00383	0.00904	1.00496	0.426
1.014	0.13365	0.02029	0.00588	0.01441	0.99959	0.408
1.014	0.15543	0.02425	0.00684	0.01741	0.99659	0.392

Breslau, Pharmazeutisches Institut der Universität, 12. April 1911.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. April 1911.

## Über die Verbindungsfähigkeit der Chloride von Cu, Pb, Fe, Zn, Sn und Bi

und über die Verbindungsfähigkeit der Chloride, Bromide und Jodide  
von Cu und Cd und die Lichtempfindlichkeit ihrer Mischkristalle.

Von

GOTTFRIED HERRMANN.

Mit 22 Figuren im Text.

### Einleitung.

Durch TAMMANN und seine Mitarbeiter ist für einen Teil der Metalle ihre Verbindungsfähigkeit untereinander bestimmt worden und von TAMMANN<sup>1</sup> sind verschiedene Regeln betreffs der Verbindungsfähigkeit der Metalle mit Metallen gefunden worden. Er formuliert diese Regeln in folgender Weise:

1. Elemente einer natürlichen Gruppe im engeren Sinne bilden bis auf die natürlichen Gruppen der Alkalimetalle und der Halogene untereinander mit seltenen Ausnahmen keine Verbindungen.

2. Ein beliebiges rein metallisches Element bildet entweder mit allen Metallen einer natürlichen Gruppe im engeren Sinne Verbindungen oder es geht mit keinem der Gruppe eine Verbindung ein.

Es entsteht nun die Frage, ob das Verhalten der Salze zueinander sich dem Verhalten der Metalle zueinander in irgendwelche Beziehungen bringen läßt. Aus den zahlreichen Metallverbindungen, deren Formeln aus der Zusammensetzung durch obenerwähnte Arbeiten festgestellt sind, geht nun hervor, daß die Valenz der Metalle in den Metallverbindungen durchaus nicht der Valenz der Metalle in ihren Salzen entspricht. Nun war es möglich, daß ein Teil der Valenzen, die sich in den Metallverbindungen äußern, sich im gegenseitigen Verhalten der Salze dieser Metalle mit demselben Säureradikal geltend macht, indem die betreffenden überschüssigen Valenzen der Verbindungen der Metalle miteinander im Vergleich zu den Salzvalenzen als Nebenvalenzen bei der Bildung von Doppelsalzen hervortreten könnten. Über das Verhalten und speziell die Verbindungsfähigkeit von Salzen in ihren geschmolzenen Mischungen liegt bisher nur ein ziemlich beschränktes Beobachtungs-

<sup>1</sup> Z. anorg. Chem. 49 (1906), 113 und 55 (1907), 289.



material vor. Das erste genaue Zustandsdiagramm von geschmolzenen Salzen wurde von R. LORENZ und W. RUCKSTUHL<sup>1</sup> aufgestellt. Es behandelt das binäre System von  $\text{PbCl}_2$ — $\text{KCl}$ . Ferner ist noch auf die Arbeiten von KURNAKOW und ŽEMCZUŽNY,<sup>2</sup> letzterer und RAMBACH,<sup>3</sup> KULTASCHEFF,<sup>4</sup> WALLACE<sup>5</sup> und H. S. VAN KLOSTER<sup>6</sup> hinzuweisen.

Betreffs der Bildung von Doppelsalzen in wässriger Lösung liegt besonders für die Salze der Schwermetalle nur gelegentlich angestelltes Beobachtungsmaterial vor.

Bekanntlich bildet ein Teil der Schwermetalle untereinander keine Verbindungen, während ein anderer Teil Verbindungen untereinander eingeht. Gerade bei der Untersuchung der Salze desselben Säureradikals von Metallen, bei denen in der bezeichneten Weise die Verbindungsfähigkeit stark wechselt, mußte die Frage, ob die Verbindungsfähigkeit untereinander und ihrer Salze untereinander in irgendeiner Beziehung steht, entschieden werden können.

Untersucht wurden die binären Kombinationen folgender sieben Chloride:

$\text{PbCl}_2$ ,  $\text{BiCl}_3$ ,  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{SnCl}_2$  und  $\text{FeCl}_3$ .

Bei den Systemen, bei denen Verbindungen auftraten, studierte ich auch das Verhalten der betreffenden Bromide und Jodide, soweit dieselben ohne Zersetzung schmolzen.

### Versuchsverfahren.

Als Schmelzgefäße wurden Röhren aus schwer schmelzbarem Jenenser Glas benutzt, die ungefähr 15 cm lang waren und 1.2 cm lichte Weite hatten. Diese Gefäße wurden zum Erhitzen in ein röhrenförmiges Sandbad aus Eisen gestellt, das 2.5 cm lichte Weite hatte. Des besseren Wärmeschutzes wegen wurde das Sandbad in einen größeren Eisenzylinder gehängt, der oben und unten mit Eisenplatten verschlossen war. Die untere Eisenplatte war mit einem ca. 3.5 cm großen Loche versehen, durch das mittels eines Teclubrenners Wärme zugeführt werden konnte. Die obere Eisenplatte bestand aus zwei Teilen, die während des Anheizens auseinander gezogen wurden, um ein gutes Abziehen der Verbrennungsgase zu ermöglichen. Während der Abkühlung wurden die Teile wieder zusammengeschoben, um eine möglichst kleine Abkühlungs-

<sup>1</sup> Z. anorg. Chem. 51 (1906), 71.

<sup>2</sup> Z. anorg. Chem. 52 (1907), 186.

<sup>3</sup> Z. anorg. Chem. 65 (1909), 403.

<sup>4</sup> Z. anorg. Chem. 35 (1903), 187.

<sup>5</sup> Z. anorg. Chem. 63 (1909), 17.

<sup>6</sup> Z. anorg. Chem. 69 (1910), 135.

geschwindigkeit zu erzielen. Aus diesem Grunde waren auch sämtliche Teile des Schutzmantels noch mit Asbestpapier umwickelt. Als thermisches Meßinstrument diente ein Platin-Platinrhodiumelement, das durch die Bestimmung des Siedepunktes von Wasser und der Schmelzpunkte von reinem Zinn, Zink und Antimon geeicht war, siehe Tabelle I.

Tabelle I.

Vergleichstemperaturen zur Eichung des Thermoelementes.

Substanz	H <sub>2</sub> O	Sn	Zn	Sb
Beobachtete Temperatur	95.7	235.5	418.9	624.3
Tatsächliche Temperatur	100	231.9	419.0	630.5
Differenz	+4.3	−3.6	+0.1	+6.2

Die Klemmen des Thermoelementes befanden sich in Glasröhren, die in ein Wasserbad tauchten. Auf diese Weise konnte jederzeit die Klemmentemperatur festgestellt werden. Die Korrekturen wurden nach der Tabelle von Dr. VOGEL<sup>1</sup> vorgenommen. Das Thermoelement wurde auf folgende Weise geschützt: Man zog die beiden Drähte, die durch eine möglichst kleine Lötstelle miteinander verschmolzen waren, durch eine Kapillarröhre aus Jenenser Glas von 35—40 cm Länge, 0.6 mm innerem und 1 mm äußerem Durchmesser, bis die Lötstelle fast in der Mitte der Röhre war. Nun bog man die Röhre in der Mitte um, so daß beide Teile eng aneinander zu liegen kamen. Man erhielt so ein Element, das wenig Platz einnahm und wegen der fast unmittelbaren Berührung der Lötstelle mit der Schmelze der Temperatur derselben schnell folgte. Für gleichmäßig zentrierte Stellung des Elementes während der Versuche wurde gesorgt. Als Ablesungsinstrument diente ein Millivoltmeter von Siemens & Halske, auf dessen Skala man auch gleich die Temperatur ablesen konnte. Die Ablesungen wurden durchschnittlich von 10 zu 10 Sekunden gemacht, nur bei einigen Erhitzungen mußte man alle 5 Sekunden ablesen, um auf den Kurven besser ausgeprägte Effekte zu erhalten. Die Kurven selbst wurden so gezeichnet, daß die Kurven die Lage von 45° zur Abszissenachse einnahmen, was dadurch erreicht wurde, daß man die Abmessungen so wählte, daß 1 mm je 2° respektive 10 Sekunden darstellte. In der Regel wurde die Konzentration der Schmelze von 10 zu 10% geändert. Die Komponenten der Schmelze wurden so

<sup>1</sup> Z. anorg. Chem. 45, 13.



abgewogen, daß das Volumen der Mischung konstant war. Das Volumen betrug immer 2.89 ccm, und zwar verhielt sich dann die Höhe der Schmelze im Schmelzrohre zu dem Durchmesser des Schmelzrohres wie 2:3. Um bei konstantem Volumen zu arbeiten, berechnet man die Gewichte der abzuwägenden Komponenten  $A$  und  $B$  nach folgenden Formeln:

$$A = \frac{v \cdot a \cdot b \cdot u}{a \cdot 100 - (a - b)u} \quad \text{und} \quad B = \frac{v \cdot a \cdot b \cdot u}{b \cdot 100 + (a - b)u},$$

wo  $a$  und  $b$  die spezifischen Gewichte,  $u$  die Prozentzahl und  $v$  das Volumen bedeutet. Man erhält so die Gewichtsprocente. Da bei der eutektischen Abscheidung für ein Salzpaar immer die gleiche Abkühlungsgeschwindigkeit herrscht, wurden die Zeitdauern der eutektischen Haltezeiten nur auf die Gewichtseinheit reduziert. Die zur Ausarbeitung der Diagramme benutzten Salze waren alle von Kahlbaum bezogen. Wo bei der Beschreibung der einzelnen Diagramme nichts angegeben ist, waren die verwandten Substanzen frei von nachweisbaren Mengen von Verunreinigungen.

Eine mikroskopische Untersuchung konnte nur bei einzelnen Systemen durchgeführt werden. Bei allen Kombinationen, die  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{BiCl}_3$  und  $\text{BiBr}_3$  enthielten, war ein Anfertigen von Dünnschliffen nicht möglich, da alle diese Salze an der Luft sehr schnell zerfließen. Selbst ein kleiner Zusatz eines dieser hygroskopischen Salze zu einem luftbeständigen genügte, um das ganze Gemenge so hygroskopisch zu machen, daß ein Anfertigen des Schliffes unmöglich war.

## Beschreibung der Diagramme.

### 1. Bleichlorid-Kupferchlorür.

Der Schmelzpunkt des reinen  $\text{PbCl}_2$  wurde von mir zu  $501^\circ$  bestimmt. BRAUN<sup>1</sup> hat ihn (1875) zu  $580^\circ$  gefunden, CARNELLEY<sup>2</sup> (1876) zu  $501^\circ \pm 1^\circ$  und derselbe<sup>3</sup> (1878) zu  $498^\circ \pm 2.5^\circ$ . RAMSAY und EUMORFOPOULOS<sup>4</sup> haben (1896) den Schmelzpunkt  $447^\circ$  und K. MÖNKEMEYER<sup>5</sup> (1906)  $495^\circ$  angegeben. Schließlich fanden LORENZ und RUCKSTUHL<sup>6</sup>  $493^\circ$ , LORENZ und FOX<sup>7</sup>  $498^\circ$  und LORENZ und

<sup>1</sup> Pogg. Ann. 154, 190.

<sup>2</sup> Journ. Chem. Soc. 29, 489.

<sup>3</sup> Journ. Chem. Soc. 33, 273.

<sup>4</sup> J. B. 1896, 329.

<sup>5</sup> N. Jahrb. f. Mineral. Bld. 22, 1.

<sup>6</sup> Z. anorg. Chem. 51 (1906), 71.

<sup>7</sup> Zeitschr. phys. Chem. 63 (1908), 121.

KALMUS<sup>1</sup> 498°. Der Schmelzpunkt des reinen  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  liegt nach meinen Untersuchungen bei 424°, während ihn CARNELLEY<sup>2</sup> (1878) bei  $434^\circ \pm 4^\circ$  und K. MÖNKEMEYER<sup>3</sup> (1906) bei 419° fanden.

Da das verwandte  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  eine schwach grüne Farbe zeigte, konnte man vermuten, daß es durch Kupferoxychlorid verunreinigt war. Eine quantitative Analyse ergab 35.45% Cl, während  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  bei völliger Reinheit 35.76% Cl enthalten müßte. Die Verunreinigung an Kupferoxychlorid  $\text{CuOCl}$  ist also so gering, daß sie vernachlässigt werden kann.

Setzte man dem reinen  $\text{PbCl}_2\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  zu, so sank die Temperatur der primären Ausscheidung. Ebenso war vom Schmelzpunkte des reinen  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  aus bei Zusatz von  $\text{PbCl}_2$  ein Sinken der Temperatur der primären Ausscheidung zu beobachten. Die beiden Kurven des Beginns der Kristallisation schneiden sich in einem Punkte, der einer Temperatur von 280° und einer Konzentration von 34%  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  entspricht. Die Temperatur der eutektischen Kristallisation (Tab. 1) wurde nicht immer bei konstanter Temperatur gefunden. Besonders tief lag sie bei 10%  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ , nämlich bei 274.5°. Bei den anderen Schmelzen kristallisierte das Eutektikum zwischen 280° und 283.5°. Berücksichtigt man den einen tiefen Wert nicht, so findet man als Mittelwert aus den anderen 281.4°. Diese Temperatur entspricht auch fast der des Schnittpunktes der Kurven der primären Ausscheidung. Trägt man nun die auf 1 g reduzierten Zeitdauern der eutektischen Kristallisation von der dieselben darstellenden Geraden aus nach unten hin ab, so findet man ein Maximum der Zeitdauern bei 34%  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ . Diese Konzentration entspricht auch der des Schnittpunktes der Kurven der primären Ausscheidung. Aus den eutektischen Haltezeiten ergibt sich außerdem, daß dieselbe bei reinem  $\text{PbCl}_2$  und bei reinem  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  Null wird (siehe Tabelle 1 und Fig. 1).

Durch die eutektische Gerade und die Kurven des Beginns der Kristallisation wird das Zustandsdiagramm des Systems  $\text{PbCl}_2 + \text{Cu}_2\text{Cl}_2$  in vier Felder zerlegt. In Teil A ist das Gebiet der vollständig flüssigen Mischung. In den Feldern B und C ist bezugsweise  $\text{PbCl}_2$  und  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  mit der Schmelze im Gleichgewicht. Endlich ist in Feld D die ganze Schmelze vollkommen kristallisiert. Ein solches Diagramm sagt aus, daß die beiden Komponenten in flüssigem Zu-

<sup>1</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 59 (1908), 244.

<sup>2</sup> *Journ. Chem. Soc.* 33, 273.

<sup>3</sup> *N. Jahrb. f. Mineral. Bld.* 22, 1.



Tabelle 1.  
PbCl<sub>2</sub> + Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Gew.-% Cu <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Temp. der prim. Ausscheidg.	Unterkühlg. der prim. Ausscheidg.	Temp. der eutekt. Kristallisat.	Unterkühlg. der eutekt. Kristallisat.	Zeitdauer der eutekt. Kristallisat.
0	501	0	—	—	—
10	431.5	3	274.5	0	4.5
20	365	7	281	0	7.6
30	301	0	280	3	11.8
40	290	0	280	7	13
50	314.5	0	283.5	0	10.5
60	346	0	282	0	8.8
70	369	2	281	0	6.2
80	391.5	0	282.5	0	4.8
90	414.5	0	281	0	2.5
100	424	0	—	—	—

stande vollkommen mischbar sind, während sie in festem Zustande sich nicht mischen.

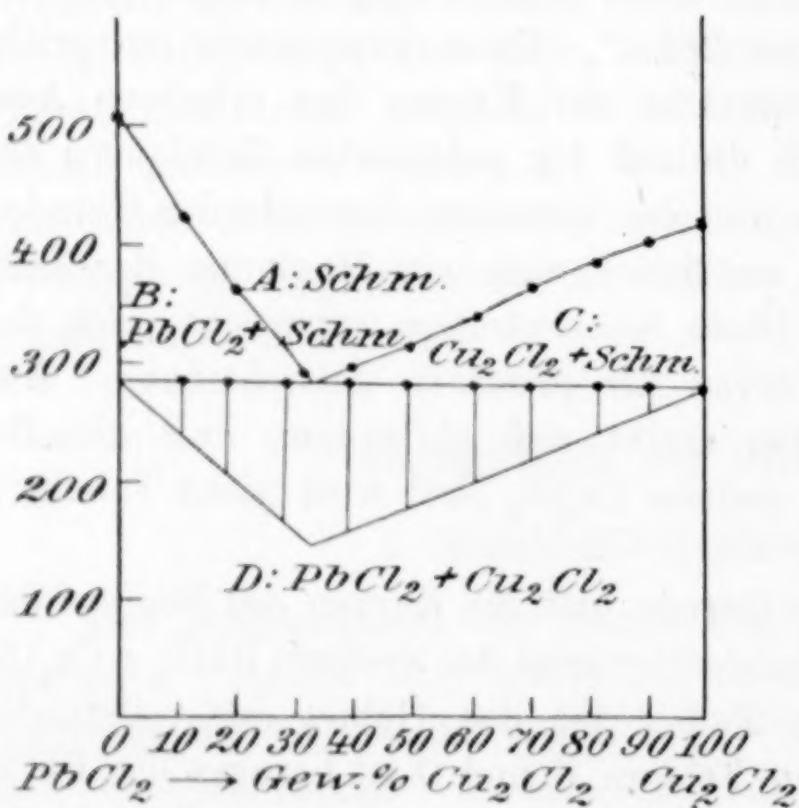


Fig. 1.

Die auf den Abkühlungskurven beobachteten Unterkühlungen sind in Tabelle 1 eingetragen. Die reinen Stoffe kristallisieren ohne Unterkühlungen. Ein Zusatz von Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zu PbCl<sub>2</sub> ruft bei der primären Ausscheidung des PbCl<sub>2</sub> Unterkühlung hervor. Dagegen ruft ein Zusatz von PbCl<sub>2</sub> zu Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> eine Unterkühlung bei der Kristallisation von Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> nicht hervor.

Die mikroskopische Untersuchung ergab folgendes: Ein Schliff mit 10% Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zeigte große, primär ausgeschiedene PbCl<sub>2</sub>-Kristalle umgeben von Eutektikum. Letzteres besteht aus einer feinkörnigen Masse, wie man bei sehr starker Vergrößerung erkennen kann.

Auch bei 30%  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  konnte man noch deutlich primär ausgeschiedene  $\text{PbCl}_2$ -Kristalle erkennen.

Ein Schliff mit 50%  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  zeigte, wie es das Diagramm auch verlangt, primär ausgeschiedenes  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ .

Der untersuchte Schliff durchschneidet Nadeln von  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ , die in Reihen angeordnet sind. Diese Reihen sind selbst wieder so aufgebaut, daß eine Schar von parallelen Reihen von anderen unter sich auch parallelen Reihen geschnitten wird. Die primär ausgeschiedenen Kristalle sind also im Schliff in Rechtecken respektive Rhomboedern angeordnet.

## 2. Bleichlorid-Cadmiumchlorid.

Für den Schmelzpunkt von  $\text{CdCl}_2$  sind in der Literatur folgende Werte angegeben:

CARNELLEY (1878)<sup>1</sup>  $541 \pm 5.5^\circ$ .

RUFF und PLATO (1903)<sup>2</sup>  $590^\circ$ .

LORENZ und FOX<sup>3</sup>  $560^\circ$ .

Meinen Untersuchungen nach liegt er bei  $568^\circ$ . Die Temperaturen des Beginns der Kristallisation und der eutektischen Ausscheidung sind in Tabelle 2 eingetragen. Wie man aus ihr ersieht, kristallisiert bei 30%  $\text{CdCl}_2$  die ganze Schmelze bei einer Temperatur von  $385^\circ$ . Diese Konzentration entspricht gerade dem

Tabelle 2.  
 $\text{PbCl}_2 + \text{CdCl}_2$ .

Gew.-% $\text{CdCl}_2$	Temp. der prim. Ausscheidg.	Unterkühlg. der prim. Ausscheidg.	Temp. der eutekt. Kristallisat.	Unterkühlg. der eutekt. Kristallisat.	Zeitdauer der eutekt. Kristallisat.
0	501	0	—	—	—
10	461	0	385	0	3.2
20	408	2	385	0	7.4
30	—	—	385	4	11.5
40	422	0	385	0	8.4
50	452.5	0	379	0	7.0
60	490	0	380	0	6.3
70	512	0	378	0	4.5
80	529	0	378	0	3.0
90	554	0	374	0	1.7
100	568	0	—	—	—

<sup>1</sup> Journ. Chem. Soc. 33, 273.

<sup>2</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 36, 2357.

<sup>3</sup> l. c.



Eutektikum. Die eutektische Kristallisation trat immer zwischen den Temperaturen  $374^{\circ}$  und  $385^{\circ}$  ein, doch ist zu bemerken, daß ihre Temperatur nach der Seite des höher schmelzenden Stoffes zu sinkt. Aus diesem Grunde liegt auch der Mittelwert der Temperaturen der eutektischen Kristallisation, der  $380^{\circ}$  beträgt, tiefer als die Temperatur des reinen Eutektikums ( $385^{\circ}$ ). Die primäre Ab-

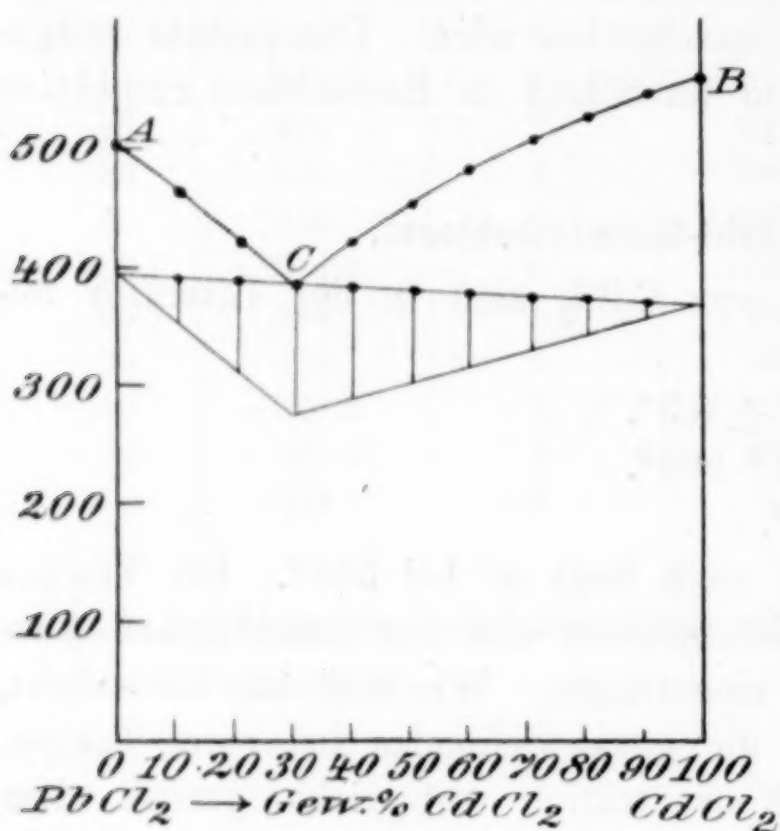


Fig. 2.

scheidung erfolgte längs der Kurven  $AC$  und  $CB$  (Fig. 2). Die Zeitdauer der eutektischen Kristallisation erreicht bei  $30\%$  ein Maximum und nimmt proportional der Konzentration bis zum Nullwert bei den reinen Stoffen ab (Tabelle 2 und Fig. 2).

Auf den Abkühlungskurven bemerkte man bei den Konzentrationen mit  $20\%$  und  $30\%$   $\text{CdCl}_2$  Unterkühlungen von  $2^{\circ} - 3^{\circ}$  (Tabelle 2). Auch die Kurve von  $10\%$   $\text{CdCl}_2$  deutet auf Unterkühlung,

weil bei der primären Ausscheidung anstatt eines Knickpunktes ein Haltepunkt auftrat. Also auch  $\text{CdCl}_2$  begünstigt bei Zusatz zu  $\text{PbCl}_2$  Unterkühlungserscheinungen bei Kristallisation von  $\text{PbCl}_2$ , während ein Zusatz von  $\text{PbCl}_2$  zu  $\text{CdCl}_2$  eine Unterkühlung nicht hervorruft.

Die mikroskopische Untersuchung des Schliffes mit  $30\%$   $\text{CdCl}_2$  ergab, daß noch ganz feine Nadeln von reinem  $\text{CdCl}_2$  in sehr geringer Anzahl neben dem Eutektikum vorkamen. Während also die Abkühlungskurve keine primäre Ausscheidung erkennen liefs, konnte man auf mikroskopischem Wege dieselbe noch feststellen. Aus ihrer geringen Menge kann man das Fehlen eines thermischen Effektes erwarten, welcher der primären Ausscheidung entspricht, und daraus schließen, daß das Eutektikum nicht genau bei  $30\%$   $\text{CdCl}_2$  liegt, sondern vielleicht bei  $29.5\%$ . Ein Schliff mit  $70\%$   $\text{CdCl}_2$  liefs deutlich primär ausgeschiedene  $\text{CdCl}_2$ -Kristalle und einer mit  $20\%$   $\text{CdCl}_2$  ebensolche von  $\text{PbCl}_2$  erkennen.

### 3. Bleichlorid-Eisenchlorid.

Wie man aus dem Zustandsdiagramm (Fig. 3) ersieht, stellt dieses System den einfachsten Typus dar. Die Komponenten sind nämlich in flüssigem Zustande vollständig, im festen dagegen gar nicht mischbar. Die Kurven der primären Ausscheidung schneiden sich bei 50%  $\text{FeCl}_3$  und einer Temperatur von  $177^\circ$ . Der Mittelwert der eutektischen Kristallisationen liegt bei  $178.6^\circ$ , fällt also fast mit dem

Tabelle 3.

$\text{PbCl}_2 + \text{FeCl}_3$ .

Gew.-% $\text{FeCl}_3$	Temp. der prim. Ausscheidg.	Unterkühlg. der prim. Ausscheidg.	Temp. der eutekt. Kristallisat.	Unterkühlg. der eutekt. Kristallisat.	Zeitdauer der eutekt. Kristallisat.
0	501	0	—	—	—
10	482	0	176.5	0	3.8
20	441	0	178	2	5.6
30	377	0	178	3	9.3
40	268.5	0	176	0	10.8
50	—	0	177	0	15.0
60	212	0	181	0	10.0
70	256	0	179	0	8.2
80	283	0	181	0	7.0
90	293	0	181	0	4.6
100	298	0	—	—	—

Schnittpunkt der Kurven der primären Ausscheidung zusammen. Ebenfalls liegt auch das Maximum der Zeitdauern der eutektischen Kristallisationen bei 50%  $\text{FeCl}_3$ . Die Zeitdauer der eutektischen Kristallisation ändert sich fast proportional mit der Konzentration und verschwindet bei den reinen Stoffen (Fig. 3).

Um den Schmelzpunkt von reinem  $\text{FeCl}_3$  zu finden, konnte man nicht, wie üb-

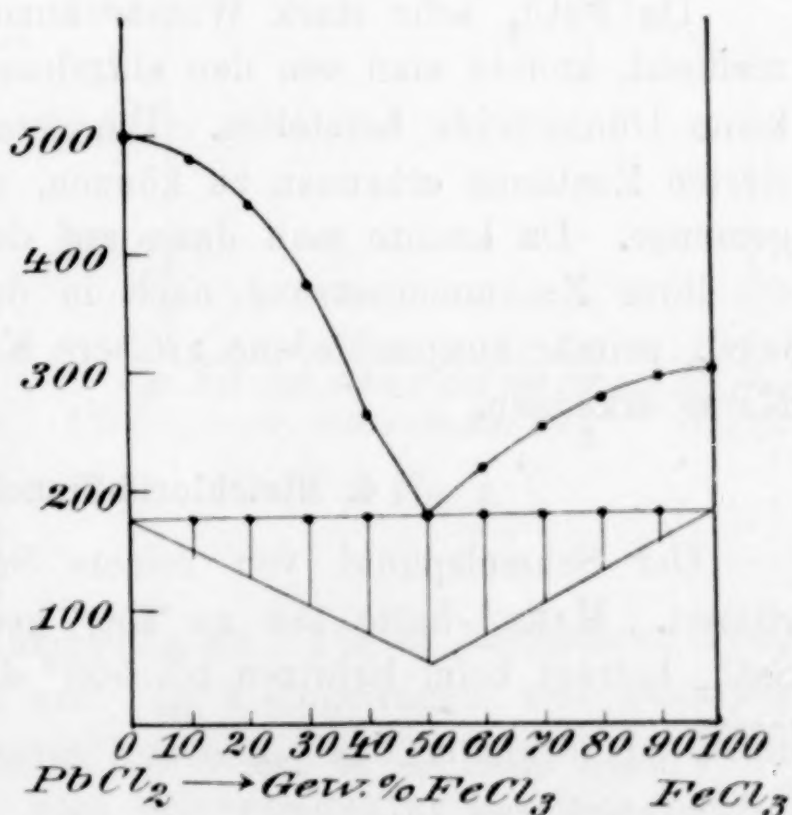


Fig. 3.



lich, den Kristallisationspunkt auf einer Abkühlungskurve bestimmen, sondern man konnte hier nur durch eine Erhitzungskurve zum Ziel gelangen.  $\text{FeCl}_3$  sublimiert nämlich sehr stark und verdampft kurz über seinem Schmelzpunkt so schnell, daß sich in kürzester Zeit der größte Teil des  $\text{FeCl}_3$  an dem kalten Ende des Schmelzrohres angesetzt hat. Auf der Erhitzungskurve lag der Haltepunkt bei  $298^\circ$ . CARNELLEY und CARLETON-WILLIAMS<sup>1</sup> (1880) bestimmten ihn zu  $306^\circ$ — $307^\circ$ , FRIEDEL und CRAFTS<sup>2</sup> zu  $301^\circ$ . Man könnte nun vermuten, daß die eben besprochene Sublimationsfähigkeit von  $\text{FeCl}_3$  sehr störend bei den verschiedenen Mischungen wirken würde. Das ist aber nicht so; denn durch den Zusatz einer fremden Substanz zu  $\text{FeCl}_3$  wird der Dampfdruck desselben sehr stark erniedrigt, so daß eine  $\text{FeCl}_3$ -reiche Mischung etwas über den Schmelzpunkt erhitzt werden kann, ohne daß merkliche Mengen sublimieren. Bei den Schmelzen, bei denen sich  $\text{FeCl}_3$  nur im Eutektikum ausscheidet, ist sogar bei Erhitzung bis auf  $500^\circ$  gar keine Sublimation zu beobachten. Wie man aus Tabelle 3 erkennt, treten bei diesem System die primären Kristallisationen ohne Unterkühlungen ein. Die eutektische Kristallisation trat ebenfalls in der Regel ohne Unterkühlung ein; ausgenommen sind die Schmelzen mit 20 % und 30 %  $\text{FeCl}_3$ , bei denen zufällig kleine Unterkühlungen von  $2^\circ$  resp.  $3^\circ$  auftraten. Zusatz von  $\text{FeCl}_3$  zu  $\text{PbCl}_2$  begünstigt also nicht wie  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{CdCl}_2$  Unterkühlungserscheinungen bei der Kristallisation von  $\text{PbCl}_2$ .

Da  $\text{FeCl}_3$  sehr stark Wasser anzieht und an der Luft sofort zerfließt, konnte man von den einzelnen Mischungen dieses Systems keine Dünnschliffe herstellen. Um wenigstens etwas im kristallisierten Zustande erkennen zu können, zerbrach man das Kristallgemenge. Da konnte man dann auf dem Bruch der Mischungen, die ihrer Zusammensetzung nach in der Nähe der reinen Stoffe lagen, primär ausgeschiedene größere Kristalle umgeben von feiner Masse erkennen.

#### 4. Bleichlorid-Zinnchlorür.

Der Schmelzpunkt von reinem  $\text{SnCl}_2$  wurde zu  $247.2^\circ$  bestimmt. MARX<sup>3</sup> hatte ihn zu  $250^\circ$  gefunden. Der Abbrand von  $\text{SnCl}_2$  beträgt beim Erhitzen bis  $500^\circ$  durchschnittlich 0.5 %. Wie

<sup>1</sup> Journ. chem. soc. 37, 125.

<sup>2</sup> Compt. rend. 107.

<sup>3</sup> GMELIN-KRAUT, Handbuch

Tabelle 4.  
PbCl<sub>2</sub> + SnCl<sub>2</sub>.

Gew.-% SnCl <sub>2</sub>	Temp. d. Beginns der Kristallisation	Temp. des Endes der Kristallisation
0	501	501
10	471	436
20	452	395
30	429	357
40	403.5	324
50	379	309
60	356	285
70	334.7	255
80	302.5	243
90	275	241
100	247.2	247.2

die Fig. 4 zeigt, bilden PbCl<sub>2</sub> und SnCl<sub>2</sub> eine ununterbrochene Reihe von Mischkristallen. Sie sind also in flüssigem und festem Zustande vollständig mischbar.

In einem solchen Fall müßten die Abkühlungskurven der verschiedenen Gemische Kristallisationsintervalle aufweisen. Bei diesen Kurven war aber nur der Beginn der Kristallisation scharf zu erkennen, während das Ende der Kristallisation durch Bestimmung der Temperatur des Beginns der Schmelzung auf einer Erhitzungskurve, die nach der Abkühlungskurve aufgenommen war, festgestellt wurde. Ein scharfer Knick zeigte den Beginn der Schmelzung an.

Die so bestimmten Temperaturen sind in Tabelle 4 und Fig. 4 eingetragen, und zwar liegen sie auf den voll ausgezogenen Kurven. Die Temperatur des Beginns der Kristallisation steigt vom Schmelzpunkt des reinen SnCl<sub>2</sub> bei Zusatz von PbCl<sub>2</sub> fast proportional den zugefügten Mengen; denn

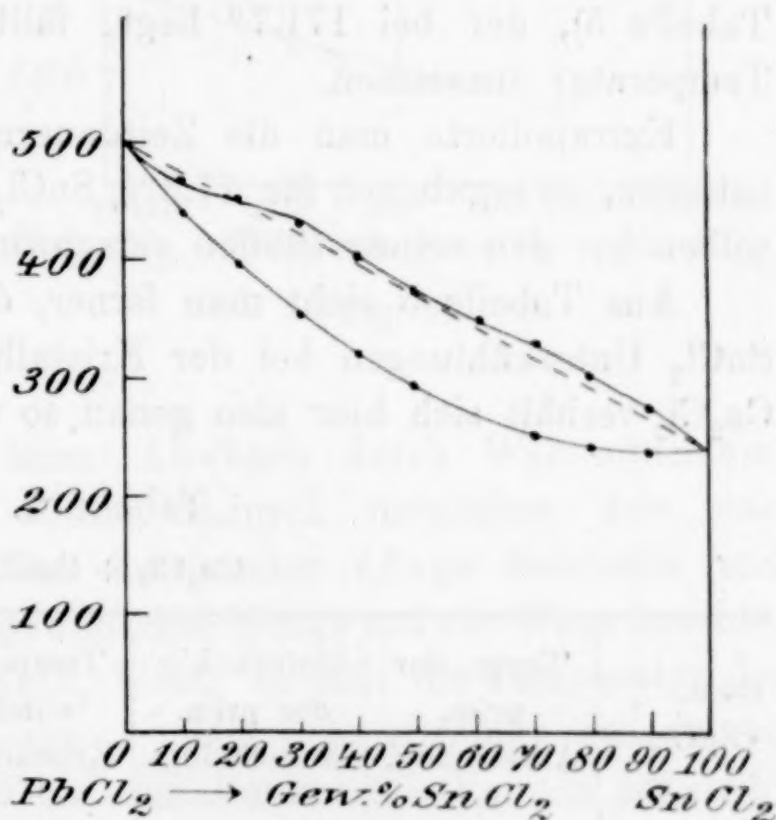


Fig. 4.



diese Kurve fällt fast mit der im Diagramm gestrichelt gezeichneten Verbindungslinie der beiden Schmelzpunkte zusammen. Durch die Kurven des Beginns und des Endes der Kristallisation wird das Zustandsdiagramm in drei Felder zerlegt. In den Gebieten *A* und *C* herrscht vollständige Mischbarkeit im flüssigen, respektive festen Zustande. Im Teil *B* dagegen besteht ein Gleichgewicht zwischen Schmelze und Mischkristall. Die Brüche der einzelnen Reguli zeigten alle dasselbe Aussehen, was auch nicht gegen die Annahme einer vollständigen Mischbarkeit der beiden Komponenten spricht.

### 5. Kupferchlorür-Zinnchlorür.

Zusatz der reinen Stoffe zueinander bewirkte ein Fallen der Temperatur des Beginns der Kristallisation längs der Kurven in Fig. 5 bis zum Schnittpunkt bei einer Temperatur von  $172^{\circ}$  und einer Konzentration von 77.5 %  $\text{SnCl}_2$ . Mit dieser Konzentration war gerade die eutektische Mischung getroffen. Der Mittelwert der Temperaturen aller anderen eutektischen Kristallisationen (siehe Tabelle 5), der bei  $171.7^{\circ}$  liegt, fällt fast vollständig mit obiger Temperatur zusammen.

Extrapolierte man die Zeitdauern der eutektischen Kristallisationen, so ergab sich für 77.5 %  $\text{SnCl}_2$  ein Maximum und, daß dieselben bei den reinen Stoffen verschwinden.

Aus Tabelle 5 sieht man ferner, daß ein Zusatz von  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  zu  $\text{SnCl}_2$  Unterkühlungen bei der Kristallisation von  $\text{SnCl}_2$  hervorruft.  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  verhält sich hier also genau so wie  $\text{PbCl}_2$  gegenüber; Zusatz

Tabelle 5.

$\text{Cu}_2\text{Cl}_2 + \text{SnCl}_2$ .

Gew.-% $\text{SnCl}_2$	Temp. der prim. Ausscheidg.	Unterkühlg. der prim. Ausscheidg.	Temp. der eutekt. Kristallisat.	Zeitdauer der eutekt. Kristallisat.	Unterkühlg. der eutekt. Kristallisat.
0	424	0	—	—	—
10	402	0	175	2	0
30	354.5	0	172	8	0
50	289.5	0	172	14	0
70	211	0	172	17	0
77.5	—	—	172	22	7
90	218	4	170.7	9	0
95	233	4	168	5	0
100	247.2	0	—	—	—

von  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  ruft nämlich Unterkühlungserscheinungen bei der Kristallisation der anderen Komponente hervor. Bei den Konzentrationen in der Nähe der reinen Stoffe konnte man an dem Bruch der Konglomerate größere Kristalle erkennen, die in feiner Masse eingebettet lagen. Der Bruch der Schmelze von 77.5%  $\text{SnCl}_2$  — der thermischen Analyse nach reines Eutektikum — zeigte nur die erwähnte feine Masse. Auch durch Einwirkung von  $\text{H}_2\text{S}$  konnte man nicht zu einem deutlicheren Bilde der Struktur der Konglomerate gelangen, da der  $\text{H}_2\text{S}$  die ganze Bruchoberfläche gleichmäßig braun färbte.

#### 6. Kupferchlorür-Zinkchlorid.

Der Schmelzpunkt von reinem  $\text{ZnCl}_2$  wurde von BRAUN<sup>1</sup> (1875) bei 262° gefunden. Ich bestimmte ihn in guter Übereinstimmung mit BRAUN zu 261.5°. Da dieses Salz sehr hygroskopisch ist, mußte mit ihm sehr rasch gearbeitet

werden, weil sonst schon beim Abwägen durch Wasseranziehen Fehler entstanden. Diese wurden dadurch vermieden, daß man das Gewicht einer Stange von bestimmter Länge feststellte und durch Abschätzen schon die gewünschte Menge auf die Wage brachte.

Fügt man zum  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$   $\text{ZnCl}_2$  hinzu, so fällt die Temperatur des Beginns der Kristallisation von A, dem Schmelzpunkt des reinen  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  längs der Kurve AD bis zum Punkte D. Von da an steigt nun bei weiterem Zusatz von  $\text{ZnCl}_2$  die Temperatur längs der Kurve DB bis zum Punkte B, dem Schmelzpunkte von reinem  $\text{ZnCl}_2$ . Der Punkt D liegt bei einer Konzentration von 90%  $\text{ZnCl}_2$  und einer Temperatur von 243°. Das Mittel der eutektischen Temperaturen liegt bei 241.6°, wenn man die abnorm tiefe Temperatur der eutektischen Kristallisation mit 50%  $\text{ZnCl}_2$ , die bei 232° gefunden

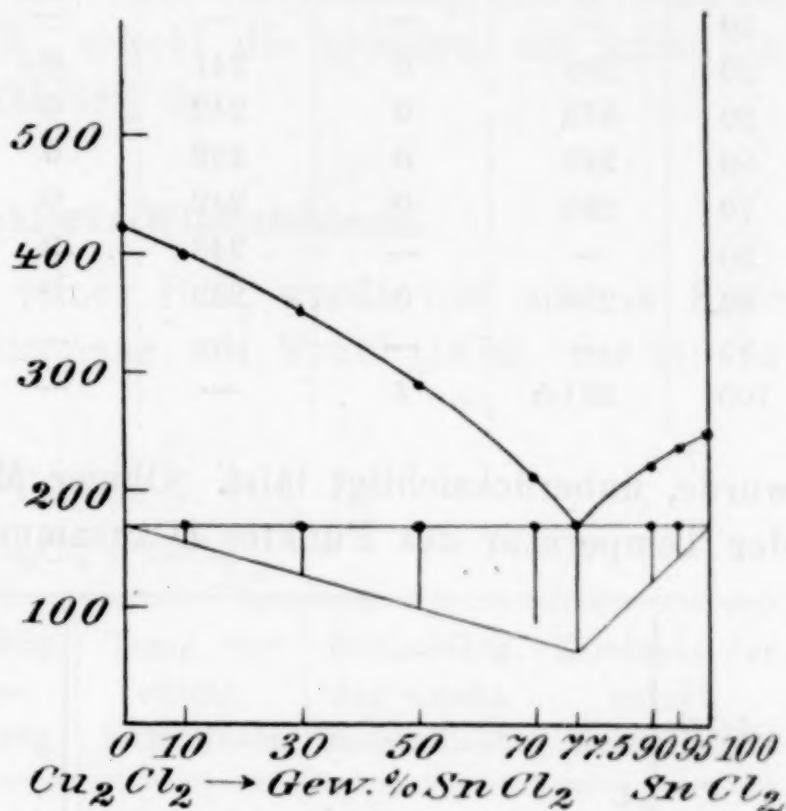


Fig. 5.

<sup>1</sup> Pogg. Ann. 154, 190.



Tabelle 6.  
 $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 + \text{ZnCl}_2$ .

Gew.-% $\text{ZnCl}_2$	Temp. der prim. Ausscheidg.	Unterkühlg. der prim. Ausscheidg.	Temp. der eutekt. Kristallisat.	Unterkühlg. der eutekt. Kristallisat.	Zeitdauer der eutekt. Kristallisat.	Temp. des Beginnes d. Kristallisat.	Temp. der Beendg. der Kristallisat.
0	424	0	—	—	—	—	—
10	—	—	—	—	—	410.6	348
20	395	0	241	0	1	—	—
30	378	0	242	0	3.7	—	—
50	343	0	232	0	7	—	—
70	295	0	242	0	10	—	—
90	—	—	243	3	15	—	—
92.5	250	0	239	0	4	—	—
95	—	—	—	—	—	257	243
100	261.5	4	—	—	—	—	—

wurde, unberücksichtigt läßt. Obiger Mittelwert fällt also fast mit der Temperatur des Punktes *D* zusammen.

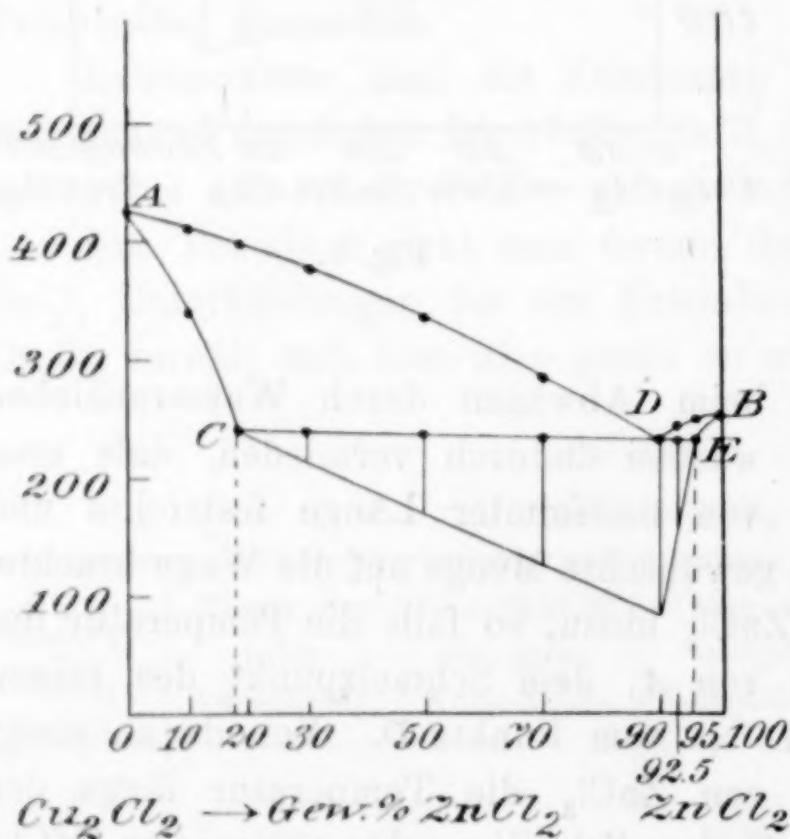


Fig. 6.

Die Zeitdauern der eutektischen Kristallisationen erreichen bei 90%  $\text{ZnCl}_2$  ein Maximum und nehmen proportional der Menge des Eutektikums ab, um in den Punkten *C* und *E* (Fig. 6) zu verschwinden. *C* und *E* entsprechen Konzentrationen mit 18%  $\text{ZnCl}_2$  resp. 95%  $\text{ZnCl}_2$ . Aus den Tatsachen, daß das Eutektikum schon bei den eben genannten Konzentrationen verschwindet, und daß die Abkühlungskurven von 0% — 18%  $\text{ZnCl}_2$  und von 95% bis

100%  $\text{ZnCl}_2$  ein Kristallisationsintervall aufweisen, kann man schließen, daß die beiden Stoffe in diesen Gebieten Mischkristalle miteinander bilden, und zwar löst der schwerere und höher schmelzende Stoff  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  mehr  $\text{ZnCl}_2$  auf, als umgekehrt.

Die Löslichkeitskurve des  $\text{ZnCl}_2$  in festem  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  und die von kristallisiertem  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  in  $\text{ZnCl}_2$  konnten nicht weiter verfolgt werden, da sie thermisch nicht nachweisbar sind und mikroskopisch nicht untersucht werden konnten.

Wie aus Tabelle 6 zu ersehen ist, kristallisiert reines  $\text{ZnCl}_2$  mit einer Unterkühlung von  $4^\circ$ . Diese Neigung zu Unterkühlungserscheinungen trat nur noch bei der Kristallisation des reinen Eutektikums hervor, welche mit einer Unterkühlung von  $3^\circ$  eintrat. Die Ausscheidung von  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ , sowohl die primäre, als auch die sekundäre, trat ohne Unterkühlung ein.

### 7. Kupferchlorür-Wismutchlorid.

Der Schmelzpunkt des reinen  $\text{BiCl}_3$  wurde von mir zu  $224^\circ$  gefunden in guter Übereinstimmung mit MUIR<sup>1</sup> (1876), der ihn zu  $225^\circ$ — $230^\circ$  bestimmte.

Tabelle 7.  
 $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 + \text{BiCl}_3$ .

Gew.-% $\text{BiCl}_3$	Temp. der prim. Ausscheidg.	Unterkühlg. d. prim. Ausscheidg.	Temp. der eutekt. Kristallisat.	Unterkühlg. der eutekt. Kristallisat.	Zeitdauer der eutekt. Kristallisat.
0	424	0	—	—	—
10	413	0	185.5	2	3.5
30	385.1	0	188	5	7
50	342	0	191.5	9	11
70	275	0	187.0	9	15
80	214	0	190	11	17
90	203.5	0	195.2	7	13
95	210.5	3	193.5	0	5
100	224	9	—	—	—

Die bei der thermischen Analyse erhaltenen Resultate sind in Fig. 7 und Tabelle 7 wiedergegeben. Es liegt, wie aus ihnen zu ersehen ist, hier wieder der einfachste Typus vor. Eine ungezwungene Extrapolation aus den Temperaturen der primären Ausscheidungen ergibt für die eutektische Mischung den Punkt C, der einer Temperatur von  $190^\circ$  und einer Konzentration von 85%  $\text{BiCl}_3$  entspricht. Die Temperatur dieses Punktes fällt mit dem Mittelwert aller anderen eutektischen Kristallisationen zusammen, der bei  $190.1^\circ$

<sup>1</sup> Chem. News 32, 277.



liegt, und bei der Konzentration desselben liegt auch das Maximum der Zeitdauer der eutektischen Kristallisation. Bei dem reinen  $\text{BiCl}_3$  trat die Kristallisation nach einer Unterkühlung von  $9^\circ$  ein. Diese Neigung zu Unterkühlungserscheinungen ist nun sowohl bei der primären als auch bei der eutektischen Kristallisation von  $\text{BiCl}_3$  zu

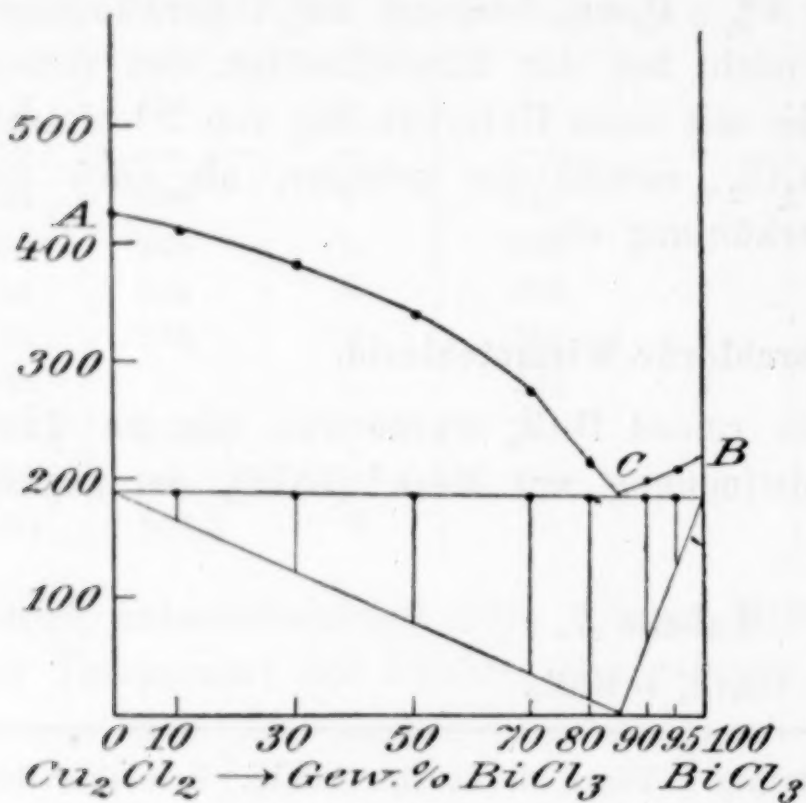


Fig. 7.

beobachten, und zwar offenbar mit der Menge des kristallisierenden  $\text{BiCl}_3$  abnehmend. Die Kristallisation von  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  wurde durch Zusatz von  $\text{BiCl}_3$  nicht beeinflusst. Es waren bei ihr keine Unterkühlungen wahrzunehmen.

#### 8. Kupferchlorür-Eisenchlorid.

Zusatz von  $\text{FeCl}_3$  zu  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  erniedrigt den Schmelzpunkt von  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ , und zwar längs der Kurve A C (Fig. 8) bis zum Punkte

C, der einer Temperatur von  $304^\circ$  und  $50\%$   $\text{FeCl}_3$  entspricht. Setzt man weiter  $\text{FeCl}_3$  zu, so steigt die Temperatur der primären Ausscheidung wieder, um dann bis zum Punkte D zu fallen. Mit diesem Punkte hat man eine Konzentration von  $88\%$   $\text{FeCl}_3$  und eine Temperatur von  $263^\circ$  erreicht. Von D aus steigt die Kurve der primären Ausscheidung fast geradlinig bis zum Punkte B, dem Schmelzpunkt von reinem  $\text{FeCl}_3$ . Die Abkühlungskurven der Gemische von  $0\%$  bis  $62\%$   $\text{FeCl}_3$  zeigten außer den Knickpunkten der primären Ausscheidung noch Haltepunkte von verschieden langer Zeitdauer bei einer mittleren Temperatur von  $306.5^\circ$ . Das Maximum der Zeitdauer lag bei  $50\%$   $\text{FeCl}_3$ . Beide Daten stimmen mit den Koordinaten des eutektischen Punktes C ( $304^\circ$  und  $50\%$ ) überein. Die Zeitdauer wurde bei reinem  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  und bei einer Konzentration mit  $62\%$   $\text{FeCl}_3$  Null. Von  $62\%$ — $100\%$   $\text{FeCl}_3$  trat die eutektische Kristallisation bei einer mittleren Temperatur von  $263^\circ$  ein und erreichte ein Maximum ihrer Zeitdauer bei  $88\%$   $\text{FeCl}_3$ . Diese Werte fallen mit dem extrapolierten Schnittpunkte der Kurven der primären Ausscheidung D ( $263^\circ$  und  $88\%$ ) zusammen. Dieses Eutektikum

Tabelle 8.  
Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + FeCl<sub>3</sub>.

Gew.-% FeCl <sub>3</sub>	Temp. der prim. Ausscheidg.	Unterkühlg. der prim. Ausscheidg.	Temp. der 1. eutekt. Kristallisat.	Unterkühlg. d. 1. eutekt. Kristallisat.	Zeitdauer d. 1. eutekt. Kristallisat.	Temp. der 2. eutekt. Kristallisat.	Unterkühlg. d. 2. eutekt. Kristallisat.	Zeitdauer d. 2. eutekt. Kristallisat.
0	424	0	—	—	—	—	—	—
10	395	0	307	0	6	—	—	—
30	357	0	307	0	14	—	—	—
50	—	—	304	0	6.4	—	—	—
60	318	0	306	0	4	—	—	—
62	320	0	—	—	—	—	—	—
70	315	0	—	—	—	263	0	4.5
80	305	0	—	—	—	262	0	13
90	273	0	—	—	—	263	0	15.7
95	284	0	—	—	—	263	0	8
100	298	0	—	—	—	—	—	—

verschwindet einerseits ebenfalls bei einer Konzentration mit 62% FeCl<sub>3</sub>, andererseits bei reinem FeCl<sub>3</sub>.

Bei den Schmelzen dieses Systemes traten die thermischen Effekte, wie man aus Tabelle 8 sieht, alle ohne Unterkühlungen ein.

Das Maximum des Kurvenzweiges *CED* und damit die Verbindung, die die beiden Komponenten miteinander bilden, wurde auf folgende Weise ermittelt.

1. Es bestehen zwei verschiedene Eutektika *C* und *D*, die beide bei derselben Konzentration mit 62.0% FeCl<sub>3</sub> verschwinden.

2. Die Abkühlungskurve der Schmelze mit 62.0% FeCl<sub>3</sub> zeigt nur einen deutlich ausgeprägten Haltepunkt, kristallisiert also wie ein reiner Stoff. Ob die Schmelze nun aber wirklich nur aus einer

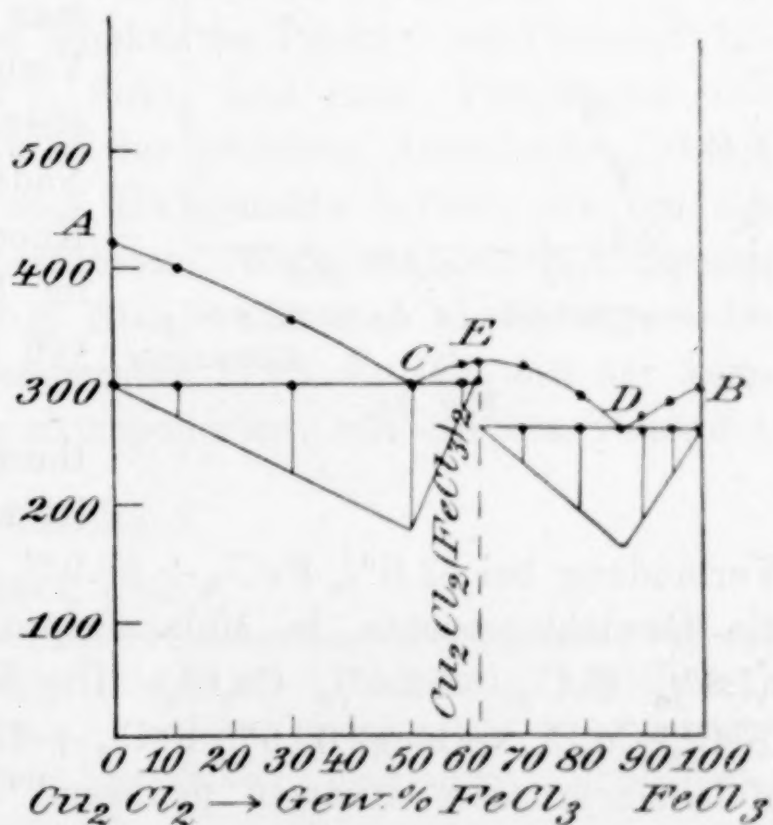


Fig. 8.



Tabelle 8a.  
Analyse der Verbindung  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{FeCl}_3)_2 \cdot 8 \text{ aq.}$

	Berechnet Geh. in %	Gefunden	
		I	II
Cu	19.05	19.09	19.08
Fe	16.74	16.68	16.65
Cl	42.48	—	—
H <sub>2</sub> O	21.74	21.82	21.88

Kristallart bestand oder noch Spuren einer der beiden Komponenten primär auskristallisiert enthielt, konnte, wie schon oben gesagt, mikroskopisch nicht untersucht werden.

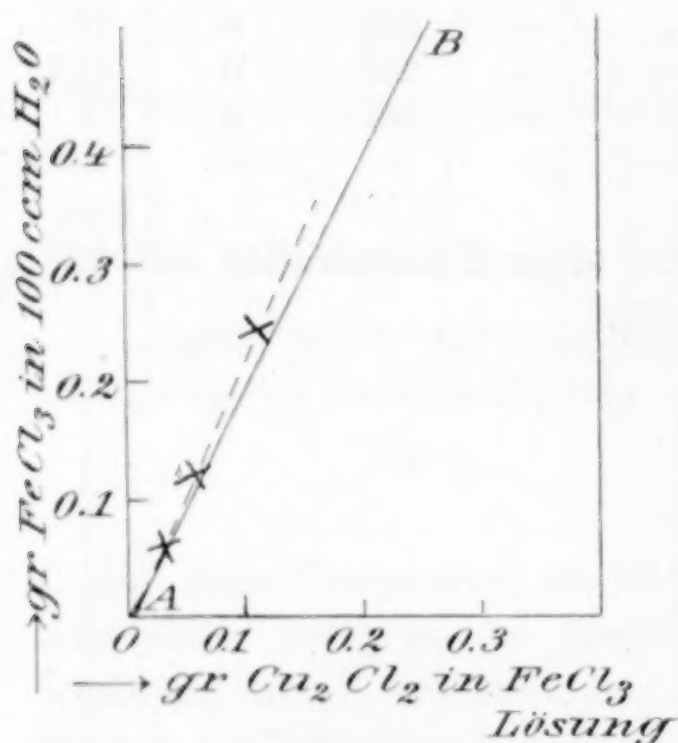


Fig. 8a.

Durch einen glücklichen Zufall hatte sich aber bei der Herausnahme des Thermoelementes aus der Schmelze nach Beendigung des Versuches ein Hohlraum gebildet, in dem sich gute Kristalle ausgebildet hatten. So konnte man wenigstens sehen, daß die Verbindung in Nadeln kristallisierte. Als man einige dieser Nadeln ausbrach und unter Knochenöl brachte, erschienen sie im Mikroskop durchsichtig und von grüner Farbe.

Aus den oben angeführten thermisch gefundenen Tatsachen ist nun zu schließen, daß die Verbindung bei 62.0%  $\text{FeCl}_3$  + 38.0%  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  liegt. Rechnet man die Gewichtsprocente in Molekularprocente um, so erhält man 67.6%  $\text{FeCl}_3$  + 32.4%  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ . Die Verbindung von der Formel  $(\text{FeCl}_3)_2\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  verlangt 66.6%  $\text{FeCl}_3$  + 33.3%  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ . Die gefundenen Molekularprocente stimmen genügend mit den verlangten überein. Wir haben es hier also mit einer Verbindung von der Formel  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{FeCl}_3)_2$  zu tun.

Es war nun interessant, zu versuchen, ob auch aus wässriger Lösung die Verbindung auskristallisiert. Man löste also  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{FeCl}_3$  in demselben Verhältnis, als der Verbindung entspricht, in Wasser unter Zusatz einiger Tropfen  $\text{HCl}$ . Nach einigen Tagen bildete sich

aus dieser Lösung nadelförmige Kristalle, die nach sorgfältigem Abpressen der Mutterlauge ein helleres Grün zeigten, als die wasserfreien Kristalle der Verbindung. Erhitzte man die aus wässriger Lösung erhaltenen Kristalle, so gaben sie Kristallwasser ab, das durch quantitative Analyse zu 8 Mol. bestimmt wurde (Tabelle 8a).

Die Existenz der Doppelmoleküle kann man noch auf andere Weise nachweisen.  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  ist so gut wie unlöslich in  $\text{H}_2\text{O}$ . Fügt man es aber zu einer Lösung von  $\text{FeCl}_3$  hinzu, so löst sich jedem Molekül  $\text{FeCl}_3$  entsprechend ein halbes Molekül  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  auf. Die Resultate dieser Löslichkeitsbestimmung überblickt man in vorstehendem Diagramm (Fig. 8a). Der Geraden  $A B$  entspricht ein Verhältnis von einem Molekül  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  auf 2 Moleküle  $\text{FeCl}_3$  in der an  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  gesättigten Lösung. Man sieht, daß die von mir bestimmte Konzentration der an  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  gesättigten Lösung nur etwas weniger  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  enthält, als dem Verhältnis von 1 Molekül  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  auf 2 Moleküle  $\text{FeCl}_3$  entspricht.

### 9. Zinkchlorid-Zinnchlorür.

Die Schmelzkurve dieses Systemes wird dargestellt durch den Kurvenzug  $A C B$  (Fig. 9). Der eutektische Punkt  $C$  wird erreicht bei einer Konzentration von 64%  $\text{SnCl}_2$  und einer Temperatur von  $171^\circ$ . Aufser den Knickpunkten der primären Ausscheidung traten auf den Abkühlungskurven noch Haltepunkte hervor, die von der eutektischen Kristallisation herrührten. Wenn man einen abnormen Wert von  $180^\circ$  unberücksichtigt läßt, erhält man als Mittelwert der eutektischen Kristallisationstemperatur  $171^\circ$ . Er fällt mit der Temperatur zusammen, die dem extrapolierten, eutektischen Punkte  $C$

Tabelle 9.

$\text{ZnCl}_2 + \text{SnCl}_2$ .

Gew.-% $\text{SnCl}_2$	Temp. der prim. Ausscheidg.	Unterkühlg. der prim. Ausscheidg.	Temp. der eutekt. Kristallisat.	Unterkühlg. der eutekt. Kristallisat.	Zeitdauer der eutekt. Kristallisat.
0	261.5	4	—	—	—
10	260	6	172	0	2.5
30	248	0	171	0	9
50	217	1.5	171	1	15
70	190	2	180	6	16
90	220	1.5	170	0	5
100	247.2	0	—	—	—



entspricht. Bei der diesem Punkte *C* zugehörigen Konzentration mit 64%  $\text{SnCl}_2$  liegt auch das Maximum der Zeitdauern der eutektischen Kristallisationen, die erst bei den reinen Stoffen verschwinden und proportional der Menge des Eutektikums abnehmen.

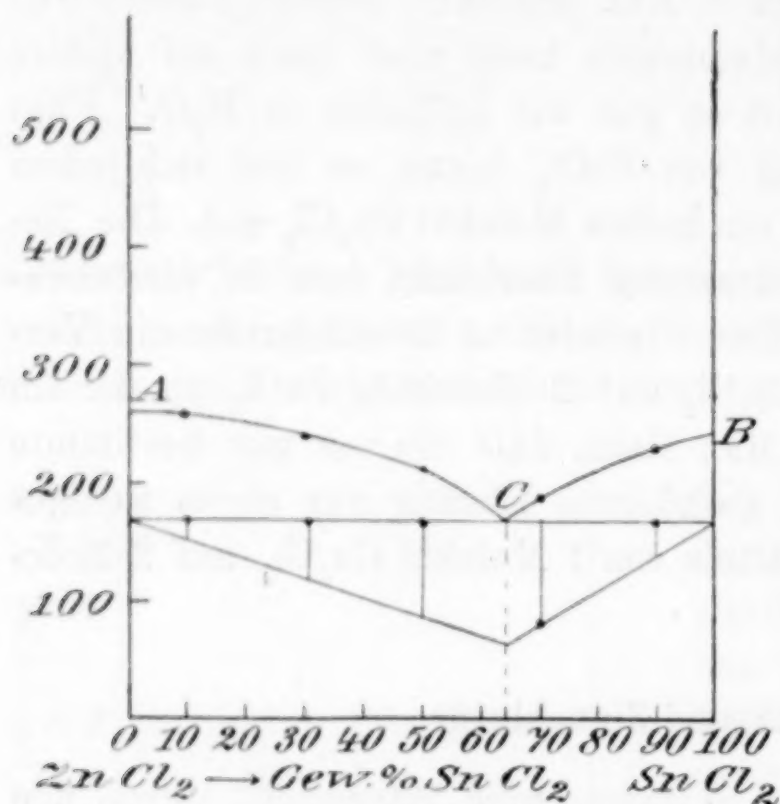


Fig. 9.

Die Unterkühlungen, mit denen die thermischen Effekte dieses Systemes eintraten, sind in Tabelle 9 aufgezeichnet. Reines  $\text{ZnCl}_2$  kristallisiert nach einer Unterkühlung von 4°. Aus den Gemischen kristallisiert dasselbe ebenfalls sowohl primär als auch sekundär mit Unterkühlung, mit Ausnahme der primären Ausscheidung eines Gemisches mit 30%  $\text{SnCl}_2$  und der eutektischen Kristallisation mit 90%  $\text{SnCl}_2$ .

Die primäre Kristallisation von  $\text{SnCl}_2$  tritt mit Unterkühlung ein, während die eutektische solche nicht zeigt.

#### 10. Wismutchlorid-Eisenchlorid.

Die in Tabelle 10 wiedergegebenen thermischen Resultate sind in Fig. 10 graphisch aufgetragen. Die beiden Komponenten dieses

Tabelle 10.  
 $\text{BiCl}_3 + \text{FeCl}_3$ .

Gew.-% $\text{FeCl}_3$	Temp. der prim. Ausscheidg.	Unterkühlg. der prim. Ausscheidg.	Temp. der eutekt. Kristallisat.	Unterkühlg. der eutekt. Kristallisat.	Zeitdauer der eutekt. Kristallisat.
0	224	9	—	—	—
5	216	6	168.5	0	4.7
10	201	7	173.5	0	8.6
23	—	—	171.5	7	25
30	209	0	172	12	23
50	252	0	171	11	16
75	285	0	170	2	8
95	293	0	170	1	2.2
100	298	0	—	—	—

Systemes mischen sich im flüssigen Zustande in allen Verhältnissen und sind im festen Zustande nicht merklich ineinander löslich. Die Konzentration des Eutektikums lag bei 23%  $\text{FeCl}_3$  und einer Temperatur von 171.5°. Der Mittelwert der Temperaturen aller eutektischen Kristallisationen liegt bei 170.9°. Das Maximum der Zeitdauer der eutektischen Kristallisation liegt bei 23%  $\text{FeCl}_3$ . Die Zeitdauern nehmen mit Ausnahme eines Wertes bei 10%  $\text{FeCl}_3$ , der herausfällt — was auf einen Versuchsfehler zurückzuführen ist —, proportional der Menge des Eutektikums ab, bis sie bei den reinen Stoffen verschwinden.

In der Tabelle 10 sind die Differenzen der Temperaturen des Beginns der Kristallisation und derjenigen, bei welcher sie ihren Höhepunkt erreicht, eingetragen. Nicht nur bei allen Schmelzen, in denen  $\text{BiCl}_3$  primär sich ausscheidet, sondern auch, wo es eutektisch kristallisiert, sind Unterkühlungen beobachtet worden. Die Kristallisation von  $\text{FeCl}_3$ , sowohl die primäre als auch die eutektische, tritt ohne Unterkühlung ein.

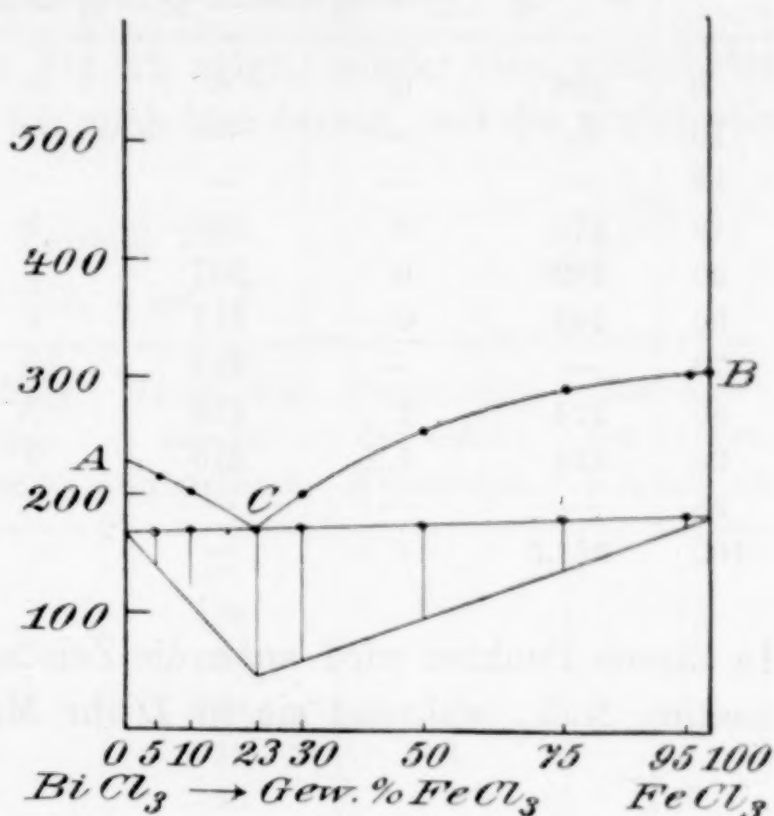


Fig. 10.

### 11. Eisenchlorid-Zinkchlorid.

Das Zustandsdiagramm des Systemes  $\text{FeCl}_3\text{—ZnCl}_2$ , wie es Fig. 11 darstellt, gleicht fast vollkommen dem von  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2\text{—ZnCl}_2$ . Es liegt auch hier eine Mischungslücke im festen Zustande vor, die von 15%—93%  $\text{ZnCl}_2$  reicht, und zwar löst wieder der höher schmelzende Stoff mehr von der anderen Komponente auf als umgekehrt. Die Schmelzkurve des Systemes ist die in Fig. 11 gezeichnete Kurve  $ADB$ , die im Punkte  $D$ , bei der Temperatur 214° und der Konzentration 70%  $\text{ZnCl}_2$ , ihren tiefsten, den eutektischen Punkt erreicht. In diesem Punkte scheiden sich nämlich die beiden gesättigten Mischkristalle  $C$  und  $E$  eutektisch aus.  $C$  entspricht einer Konzentration mit 15%  $\text{ZnCl}_2$  und  $E$  einer solchen mit 93%  $\text{ZnCl}_2$ .



Tabelle 11.  
FeCl<sub>3</sub> + ZnCl<sub>2</sub>.

Gew.-% ZnCl <sub>2</sub>	Temp. der prim. Ausscheidg.	Unterkühlg. der prim. Ausscheidg.	Temp. der eutekt. Kristallisat.	Unterkühlg. der eutekt. Kristallisat.	Zeitdauer der eutekt. Kristallisat.	Temp. des Beginnes d. Kristallisat.	Temp. der Beendig. d. Kristallisat.
0	298	0	—	—	—	—	—
10	—	—	—	—	—	285	274
13	—	—	—	—	—	283	242
18	275	0	205	1	2	—	—
30	263	0	207	4	7.5	—	—
50	242	0	211	6	16	—	—
70	—	—	214	10	26	—	—
80	224	2	213	0	14	—	—
90	244	1.5	216	0	4	—	—
95	—	—	—	—	—	260	225
100	261.5	4	—	—	—	—	—

In diesen Punkten wird auch die Zeitdauer der eutektischen Kristallisation Null, während sie in *D* ihr Maximum erreicht. Die Temperaturen der eutektischen Kristallisationen dieses Systems sind wenig konstant. Sie steigen mit zunehmendem Zinkchloridgehalt von 205°—216°. Der Mittelwert aller Temperaturen liegt bei 211°. Er fällt also fast mit der Temperatur des reinen Eutektikums (214°) zusammen.

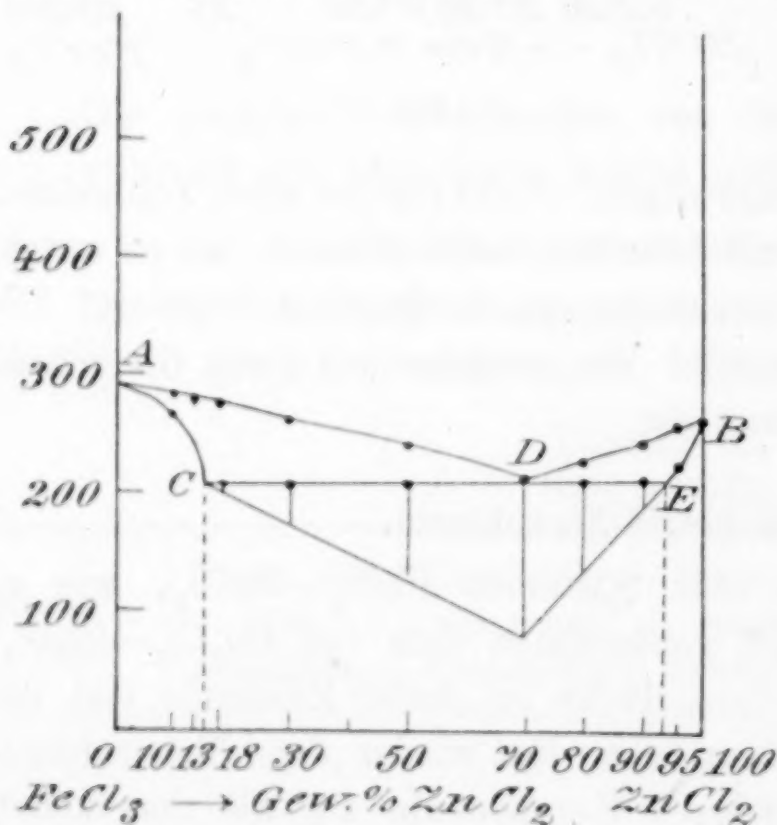


Fig. 11.

Während also, wie oben schon gesagt, das System FeCl<sub>3</sub>—ZnCl<sub>2</sub> dem mit Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>—ZnCl<sub>2</sub> fast vollkommen gleicht, tritt ein großer Unterschied bei den beobachteten Unterkühlungen auf. In dem System Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>—ZnCl<sub>2</sub> hob ein Zusatz von Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zu ZnCl<sub>2</sub> fast vollkommen die Neigung des letzteren, mit Unterkühlung zu kristallisieren, auf. Der Zusatz von FeCl<sub>3</sub> zu ZnCl<sub>2</sub> hat dagegen, wie aus Tabelle 11 zu ersehen,

den beobachteten Unterkühlungen auf. In dem System Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>—ZnCl<sub>2</sub> hob ein Zusatz von Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zu ZnCl<sub>2</sub> fast vollkommen die Neigung des letzteren, mit Unterkühlung zu kristallisieren, auf. Der Zusatz von FeCl<sub>3</sub> zu ZnCl<sub>2</sub> hat dagegen, wie aus Tabelle 11 zu ersehen,

gar keinen Einfluss darauf. Denn die Kristallisation von  $\text{ZnCl}_2$  beginnt sowohl primär als auch eutektisch nach Unterkühlung, die mit der Menge des  $\text{ZnCl}_2$  abnimmt.  $\text{FeCl}_3$  kristallisiert immer ohne Unterkühlung.

## 12. Cadmiumchlorid-Zinnchlorür.

Da dieses System, wie Fig. 12 zeigt, wieder den einfachsten Typus darstellt, beschränke ich mich hier darauf, nur die wichtigsten

Tabelle 12.

$\text{CdCl}_2 + \text{SnCl}_2$ .

Gew.-% $\text{SnCl}_2$	Temp. der prim. Ausscheidg.	Unterkühlg. der prim. Ausscheidg.	Temp. der eutekt. Kristallisat.	Unterkühlg. der eutekt. Kristallisat.	Zeitdauer der eutekt. Kristallisat.
0	568	0	—	—	—
10	552	0	229	0	1.5
50	463	0	230	0	9.5
70	380	0	230	0	11.6
90	—	—	229	4	14
95	236	2	230	0	6
100	247.2	0	—	—	—

Punkte anzugeben. Die Koordinaten des eutektischen Punktes sind  $229^\circ$  und  $90\%$   $\text{SnCl}_2$ . Der Mittelwert der Temperaturen der eutektischen Kristallisationen liegt bei  $229.6^\circ$ , das Maximum der Zeitdauern bei  $90\%$   $\text{SnCl}_2$ , letztere verschwinden erst bei den reinen Stoffen.

Die reinen Stoffe kristallisieren ohne Unterkühlung (Tabelle 12). Zusatz von  $\text{CdCl}_2$  ruft in einigen Fällen, wie auch bei  $\text{PbCl}_2$ , Unterkühlungen bei der Kristallisation von  $\text{SnCl}_2$  hervor.

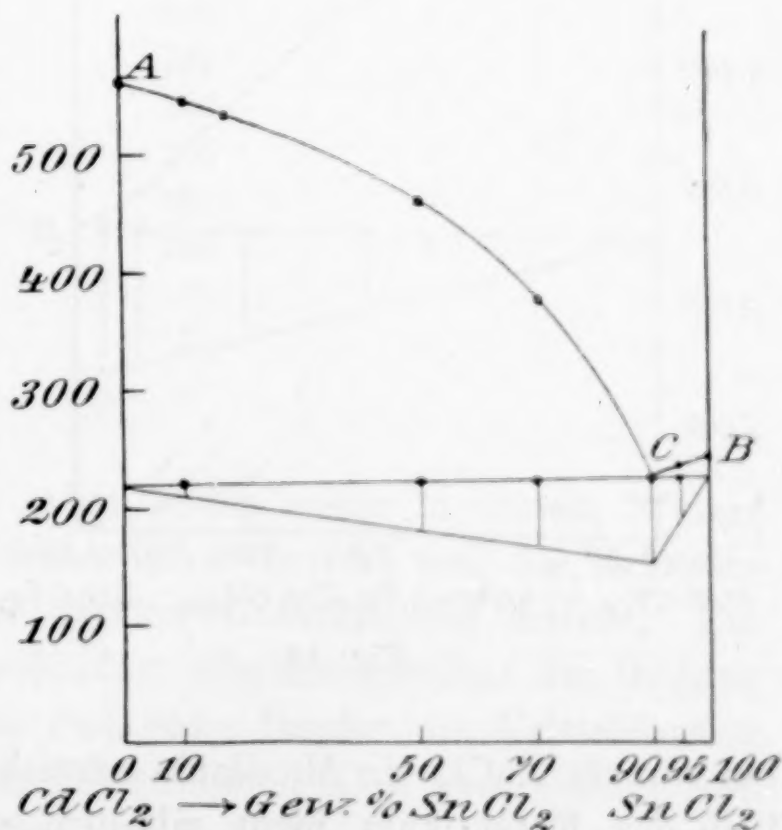


Fig. 12.



### 13. Cadmiumchlorid-Zinkchlorid.

Dieses System stellt einen Grenzfall des einfachsten Typus eines Zustandsdiagrammes dar. Dieser Grenzfall kann nur dann auftreten,

Tabelle 13.  
CdCl<sub>2</sub> + ZnCl<sub>2</sub>.

Gew.-% ZnCl <sub>2</sub>	Temp. der prim. Ausscheidg.	Unterkühlg. der prim. Ausscheidg.	Temp. der eutekt. Kristallisat.	Unterkühlg. der eutekt. Kristallisat.	Zeitdauer der eutekt. Kristallisat.
0	568	0	—	—	—
10	553	0	262	0	2.4
50	470	0	262	0	7
70	387	0	262	0	8
90	288	0	262	0	11
95	269.5	0	262	0	12
100	261.5	4	—	—	—

wenn die Löslichkeit der einen Komponente in die andere sehr gering ist. Das kommt häufig vor, wenn, wie hier, die beiden

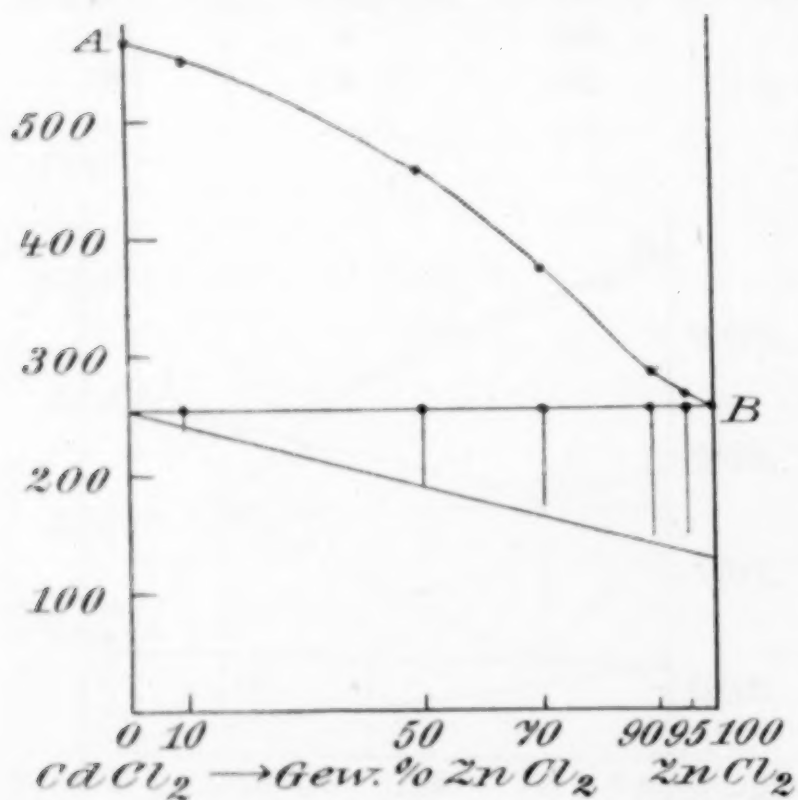


Fig. 13.

Komponenten in bezug auf ihren Schmelzpunkt beträchtlich differieren. Es scheidet sich in diesem Falle aus den Schmelzen primär CdCl<sub>2</sub> aus längs der Kurve A B (Fig. 13), bis im Punkte B nur flüssiges ZnCl<sub>2</sub> nachgeblieben ist, das nun bei konstanter Temperatur (262°) „eutektisch“ kristallisiert. Infolgedessen müssen auch die Zeitdauern der „eutektischen“ Kristallisation proportional den Mengen des zugesetzten ZnCl<sub>2</sub> zunehmen, bis sie

bei reinem ZnCl<sub>2</sub> ein Maximum erreichen. Theoretisch kann natürlich das Eutektikum nicht mit dem reinen ZnCl<sub>2</sub> zusammenfallen, sondern es muß eine eutektische Mischung bestehen, deren Konzentration aber praktisch nicht festzustellen ist, weil sie zu nahe bei dem reinen ZnCl<sub>2</sub> liegt.

Reines  $\text{ZnCl}_2$  kristallisiert, wie schon oben gesagt, mit einer Unterkühlung von  $4^\circ$ . Diese Neigung zu Unterkühlungserscheinungen wurde durch einen Zusatz von  $\text{CdCl}_2$  unterdrückt, so daß alle anderen thermischen Effekte des Systemes in normaler Weise eintreten.

#### 14. Bleichlorid-Zinkchlorid.

Ein ähnlicher Fall, wie der eben besprochene, liegt bei diesem Diagramm vor. Auch hier ist die Löslichkeit von  $\text{PbCl}_2$  in  $\text{ZnCl}_2$  bei dem Schmelzpunkte des  $\text{ZnCl}_2$  sehr gering, so daß durch Zusatz von  $\text{PbCl}_2$  zu  $\text{ZnCl}_2$  keine praktisch nachweisbare Gefrierpunkts-erniedrigung auftritt, und deshalb das Eutektikum ganz nahe an

Tabelle 14.

$\text{PbCl}_2 + \text{ZnCl}_2$ .

Gew.-% $\text{ZnCl}_2$	Temp. der prim. Ausscheidg.	Unterkühlg. der prim. Ausscheidg.	Temp. der eutekt. Kristallisat.	Unterkühlg. der eutekt. Kristallisat.	Zeitdauer der eutekt. Kristallis.
0	501	0	—	—	—
10	472	17	243	0	1.6
20	414	15	260	15	6.5
30	390	25	260	7	6.3
40	355	15	262	8	8
50	332	10	256	2	8.1
60	321	9	265	5	9.3
70	304	7	268	0	13
80	285	4	268	4	11
90	273	10	?	—	17
99	262	3	?	—	14
100	261.5	4	—	—	—

das reine  $\text{ZnCl}_2$  heranrückt. Aber leider treten in diesem System die thermischen Effekte viel undeutlicher hervor, weil die Kristallisation immer erst nach sehr starker Unterkühlung eintritt. Ein Zusatz von  $\text{ZnCl}_2$  zu  $\text{PbCl}_2$  behindert nämlich offenbar die Bildung von Kristallisationszentren, so daß ohne Impfen die Kristallisation teilweise  $50^\circ$  tiefer eintritt, als nach Impfen. Das eben Gesagte soll durch Fig. 14a veranschaulicht werden. Es sind dort zwei Abkühlungskurven eines Gemisches mit 30%  $\text{ZnCl}_2$  zu sehen. Bei Kurve I wurde nicht geimpft, während bei II bei  $390^\circ$  geimpft wurde. Trotzdem man also durch Impfen eine Erhöhung der Kri-



stallisationstemperatur von  $50^{\circ}$  erhielt, kam man doch offenbar nicht ganz zur wahren Kristallisationstemperatur, und es wäre möglich, wenn die Temperatur des Beginns der Kristallisation genauer festgestellt werden könnte, daß die Kurve der primären Ausscheidung in normaler Weise konkav zur Konzentrationsachse verlaufen würde.

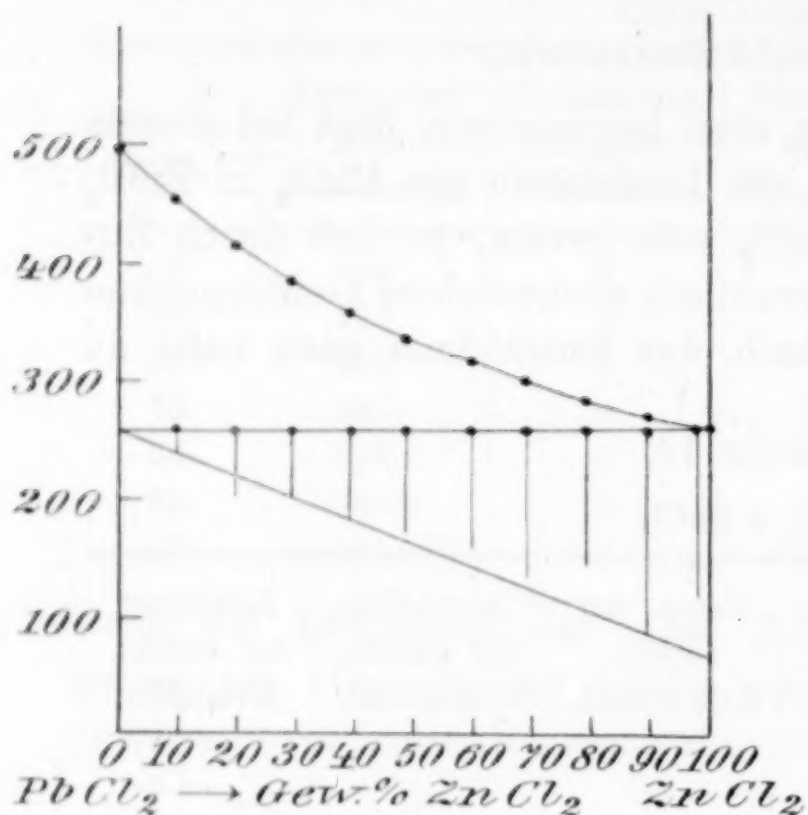


Fig. 14.

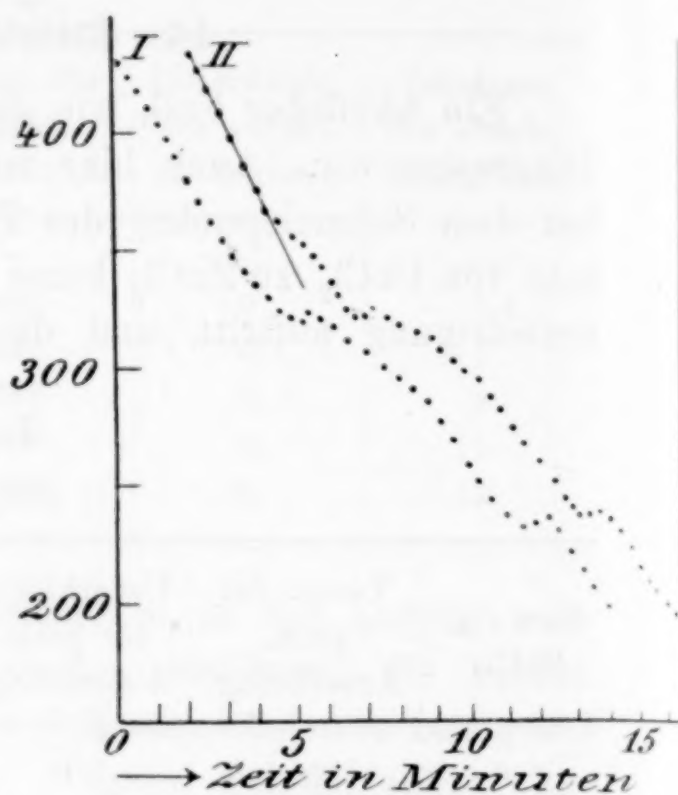


Fig. 14a.

Eine Folge der Unterkühlungserscheinungen ist es ferner, daß bei den Abkühlungskurven der Gemische mit  $90\%$  und  $99\%$   $\text{ZnCl}_2$  die beiden thermischen Effekte der primären Ausscheidung und der eutektischen Kristallisation nicht voneinander zu trennen sind. Ich habe bei beiden Konzentrationen die Zeitdauer des ganzen thermischen Effektes in Tabelle 14 eingetragen. Die eutektische Mischung dieses Systemes liegt auf jeden Fall zwischen  $99\%$  und  $100\%$   $\text{ZnCl}_2$ . Der genaue Punkt konnte praktisch nicht festgelegt werden.

### 15. Wismutchlorid-Zinkchlorid.

Die durch die thermische Analyse erhaltenen Resultate sind in Tabelle 15 niedergelegt und in Fig. 15 graphisch eingetragen. Das Charakteristische an diesem Diagramm ist, daß die beiden Komponenten sich im flüssigen Zustande nicht vollständig mischen. Die Grenze der Mischungslücke konnte nach der Seite des  $\text{BiCl}_3$  hin genau festgestellt werden. Sie liegt bei  $12.0\%$   $\text{ZnCl}_2$ , wie aus dem Verlauf der Kurve der primären Ausscheidung  $CD$  und aus dem Verschwinden der Zeitdauern der Horizontalen  $DE$ , die einer mittleren

Tabelle 15.  
BiCl<sub>3</sub> + ZnCl<sub>2</sub>.

Gew.-% ZnCl <sub>2</sub>	Temp. des 1. Halte- punktes	Zeitdauer d. 1. Halte- punktes	Unterkühlg. d. 1. Halte- punktes	Temp. des 2. Halte- punktes	Zeitdauer d. 2. Halte- punktes	Unterkühlg. d. 2. Halte- punktes	Beginn der Kristallisat.	Ende der Kristallisat.
0	224	—	9	—	—	—	—	—
2.5	217	—	0	207	9	8	—	—
5	—	—	—	215	17	15	—	—
10	246	—	0	215	16	8	—	—
15	273	1.5	0	204	15	2	—	—
30	274	4.6	0	215	13	6	—	—
50	280	7.1	3	204	10	2	—	—
70	285.5	12	12	206	6	0	—	—
80	280	13	9	203	4	0	—	—
90	280	14	8	?	—	—	—	—
95	281	17	4	204	?	0	—	—
97.5	—	—	—	—	—	—	280	267
100	261.5	—	4	—	—	—	—	—

Temperatur von 280° entspricht, hervorgeht. Nach der Seite des ZnCl<sub>2</sub> hin konnten dagegen die vorliegenden Verhältnisse nicht genau aufgeklärt werden. Sicher ist, daßs bei 95% ZnCl<sub>2</sub> die Mischungslücke noch besteht, und daßs sie bei 97.5% schon überschritten ist. Dieses wird auch durch das Aussehen der erstarrten Schmelzen bestätigt; denn die Schmelze mit 95% ZnCl<sub>2</sub> zeigt noch deutlich zwei Schichten, während die mit 97.5% solche nicht mehr aufweist.

Die Abkühlungskurve des Gemisches mit 97.5% ZnCl<sub>2</sub> zeigt nur einen Haltepunkt bei ungefähr 253° mit einer Unterkühlung von 10°. Auf der Erhitzungskurve dagegen war ein gutes Schmelzintervall zu beobachten, das von 267—280° reichte. Da nun

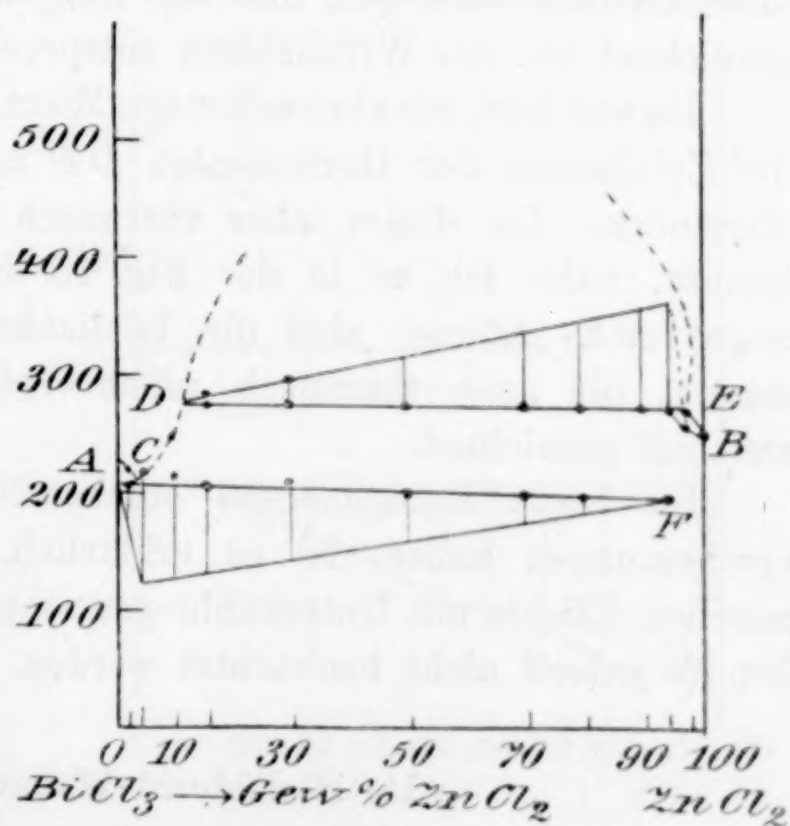


Fig. 15.



die Horizontale  $DE$  über dem Schmelzpunkt von reinem  $\text{ZnCl}_2$  liegt, so können theoretisch zwei Fälle möglich sein.

1. Gesetzt den Fall, der oben beschriebene Haltepunkt auf der Abkühlungskurve des Gemisches mit 97.5%  $\text{ZnCl}_2$  ist nicht zu tief gefunden; dann würde also die Temperatur des Beginns der Kristallisation durch Zusatz von  $\text{BiCl}_3$  erniedrigt werden und bei weiterem Zusatz wieder steigen, und zwar über die Schmelztemperatur von  $\text{ZnCl}_2$ . Dieser Fall ist aber nur möglich, wenn die beiden Komponenten eine Verbindung bilden. Dann müßten aber nach TAMMANN<sup>1</sup> zwei Eutektika bestehen, die beide bei der Konzentration der Verbindung verschwinden müßten. Dem widerspricht aber erstens die eutektische Horizontale  $CF$  und zweitens die Horizontale  $DE$ . Der eben besprochene Fall ist also theoretisch unmöglich.

2. Als zweite Möglichkeit kommt der Fall in Betracht, daß sich in dem fraglichen Gebiet von 95%—100%  $\text{ZnCl}_2$  Mischkristalle bilden. Dies wird nun auch durch die oben besprochene Erhitzungskurve des Gemisches mit 97.5%  $\text{ZnCl}_2$  wahrscheinlich gemacht. Als weiterer Beweis dient die Tatsache, daß die Zeitdauern des Eutektikums zwischen 95% und 97.5%  $\text{ZnCl}_2$  verschwinden. Da ferner theoretisch kein anderer Fall möglich ist, so müssen hier tatsächlich Mischkristalle vorliegen, und das Diagramm muß, wie es in Fig. 15 gezeichnet ist, der Wirklichkeit entsprechen.

Da nun hier, wie eben erläutert, Mischkristalle vorliegen, so müssen die Zeitdauern der Horizontalen  $DE$  noch vor 97.5%  $\text{ZnCl}_2$  verschwinden. Da dieses aber thermisch nicht nachgewiesen werden konnte, habe ich es in der Fig. 15 durch eine gestrichelte Linie angedeutet. Ebenso sind die Löslichkeitskurven im flüssigen Zustande, die auch thermisch nicht verfolgt werden konnten, gestrichelt gezeichnet.

Da beide Komponenten starke Neigung zu Unterkühlungserscheinungen haben, ist es erklärlich, daß auch fast alle thermischen Effekte mit Unterkühlungen eintraten. Eine Regelmäßigkeit konnte jedoch nicht beobachtet werden.

## 16. Bleichlorid-Wismutchlorid.

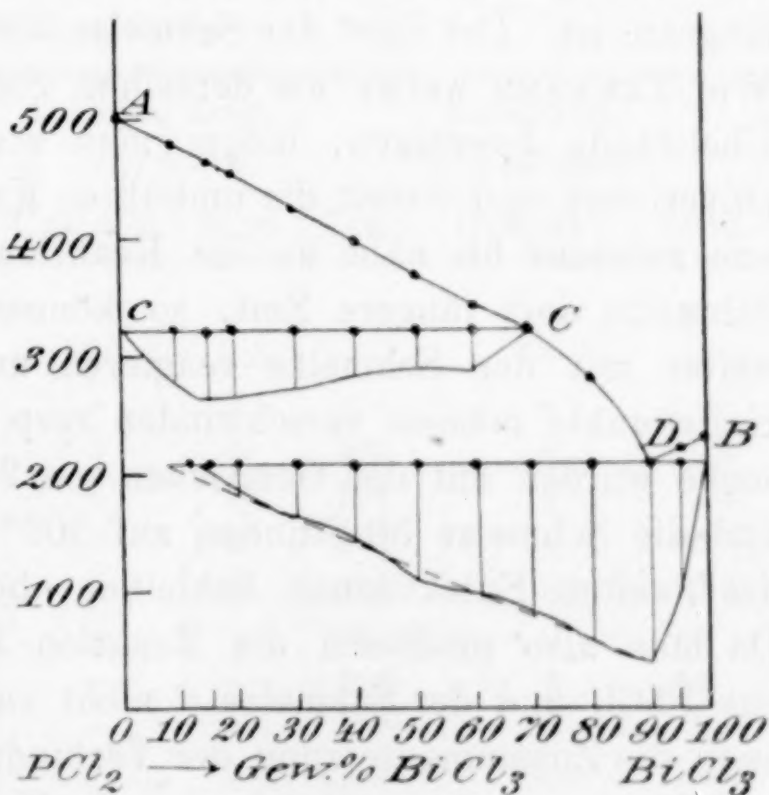
Die Kristallisation beginnt auf den drei Kurven  $AC$ ,  $CD$  und  $DB$  in Fig. 16. Die Abkühlungskurven der Gemische mit 0%—70%  $\text{BiCl}_3$  zeigten außer den Knickpunkten der primären Ausscheidung

<sup>1</sup> TAMMANN, *Z. anorg. Chem.* 47 (1905), 289.

Tabelle 16.  
PbCl<sub>2</sub> + BiCl<sub>3</sub>.

Gew.-% BiCl <sub>3</sub>	Primäre Ausscheidung		Reakt. der PbCl <sub>2</sub> -Kristall. mit der Schmelze			Eutektische Kristallisation		
	Temp.	Unter- kühlung	Temp.	Unter- kühlung	Zeit- dauer	Temp.	Unter- kühlung	Zeit- dauer
0	501	0	—	—	—	—	—	—
10	479	4	324	0	2	212	0	?
15	465	4	323	0	3	210	0	0.5
20	455	4	325	0	2.8	206	0	2
30	427	3	327	0	2.6	207.5	1	4.5
40	400	0	323	3	1.8	210	5	6
50	367	1	322	2	1.3	214	7	10
60	344	0	321	3	1.7	214	8	10.8
70	325	1	—	—	—	212	7	12
80	288	0	—	—	—	211	10	15
90	—	—	—	—	—	219	8	16.6
95	220	0	—	—	—	212	8	11
100	224	9	—	—	—	—	—	—

noch Haltepunkte bei einer mittleren Temperatur von 323.5° von verschieden langer Zeitdauer. In Tabelle 16 kann man sofort überblicken, daß die Zeitdauer nicht proportional der Menge abnimmt. Bei dem reinen PbCl<sub>2</sub> ist sie selbstverständlich Null und wächst zu einem flachen Maximum an, dessen Lage nicht genau bestimmt werden konnte; in dem Punkt C muß sie ferner auch Null werden, denn über C nach BiCl<sub>3</sub> hinaus ist das Gebiet des Flüssigen. Man findet ferner auf den Abkühlungskurven in dem Konzentrationsgebiet von 15%—100% BiCl<sub>3</sub> Haltepunkte bei einer mittleren Temperatur von 211.7°, deren Zeitdauern von einem Maximum aus bei 90% BiCl<sub>3</sub> mit abnehmendem BiCl<sub>3</sub>-Gehalt kleiner werden. Das





Eutektikum ist noch bei auffallend kleinen  $\text{BiCl}_3$ -Konzentrationen zu finden. Sowohl bei 15% als auch bei 10%  $\text{BiCl}_3$  ist noch eine Andeutung eines Haltepunktes auf der Abkühlungskurve bei 210° resp. 212° zu bemerken. Das kristallisierte  $\text{PbCl}_2$ , welches aus den Schmelzen von 0%—70%  $\text{BiCl}_3$  primär sich ausscheidet, tritt bei 323.5° mit der Schmelze C von der Zusammensetzung 70%  $\text{BiCl}_3$  + 30%  $\text{PbCl}_2$  in Reaktion, indem sich aus der Schmelze und den  $\text{PbCl}_2$ -Kristallen eine Verbindung bildet. Die Zusammensetzung der Verbindung könnte man, wenn die Reaktion bei 323.5° vollständig verlief, in der Weise, auf die TAMMANN<sup>1</sup> hingewiesen hat, bestimmen. Danach entspricht die Zusammensetzung der Verbindung dem Maximum der Zeitdauer der Temperatur, bei der sich die Verbindung bildet. Bei dieser Konzentration wird die Zeitdauer der eutektischen Kristallisation Null. Diese Kriterien kann man in unserem Falle jedoch nicht anwenden, denn erstens zeigt die Reaktion kein deutliches Maximum der Zeitdauer, und zweitens wird die eutektische Kristallisation nicht scharf Null. Wir haben hier also einen der von TAMMANN<sup>2</sup> besprochenen abnormen Fälle. Die  $\text{PbCl}_2$ -Kristalle werden nämlich von der sich bildenden Verbindung umhüllt und können nicht weiter mit der Schmelze in Reaktion treten, weil die Diffusion der Schmelze durch die umhüllende Schicht zu langsam ist. Der Rest der Schmelze kristallisiert deshalb eutektisch. Wie TAMMANN weiter an derselben Stelle angibt, kann man diese Übelstände beseitigen, indem man erstens die erstarrte Schmelze pulverisiert und damit die umhüllten Kristalle freilegt. Erhitzt man nun zweitens bis nahe an die Reaktionstemperatur und erhält die Schmelze dort längere Zeit, so können die freigelegten Kristalle weiter mit der Schmelze reagieren und die zweiten eutektischen Haltepunkte müssen verschwinden resp. kleiner werden. Diese Versuche wurden mit den Gemischen von 20 und 30%  $\text{BiCl}_3$  ausgeführt und die Schmelze 30 Stunden auf 300° exponiert. Die Haltepunkte des zweiten Eutektikums behielten aber dieselbe lange Zeitdauer. Da man also praktisch die Reaktion bei Bildung der Verbindung aus  $\text{PbCl}_2$  und der Schmelze C nicht zu Ende leiten kann, so kann auch die Zusammensetzung der Verbindung nicht festgestellt werden.

Man versuchte nun, ob man die Verbindung nicht vielleicht aus wässriger Lösung erhalten konnte. Aber es trat bei Zusatz von  $\text{BiCl}_3$  eine Löslichkeitserniedrigung von  $\text{PbCl}_2$  ein. Die Bildung der

<sup>1</sup> Z. anorg. Chem. 37 (1903), 303.

<sup>2</sup> Z. anorg. Chem. 45 (1905), 24.

Verbindung geht also in Wasser nicht, wie man eigentlich erwarten müßte, vor sich. Die Ursache ist darin zu suchen, daß keine  $\text{BiCl}_3$ -Moleküle in der Lösung vorhanden sind, sondern alles hydrolysiert ist.

Die beobachteten Unterkühlungen der thermischen Effekte sind in Tabelle 16 wiedergegeben. Das selbst nach einer großen Unterkühlung kristallisierende  $\text{BiCl}_3$  beeinflusst auch die Kristallisation von  $\text{PbCl}_2$  und ruft dabei Unterkühlungen hervor. Die Bildung der Verbindung tritt in einzelnen Fällen mit einer kleinen Unterkühlung ein.

### 17. Bleibromid-Wismutbromid.

Der Schmelzpunkt von reinem  $\text{PbBr}_2$  lag nach meinen Untersuchungen bei  $380^\circ$ . RAMSAY und EUMORFOPOULOS<sup>1</sup> fanden ihn bei  $363^\circ$  und MÖNKEMEYER<sup>2</sup> bei  $370^\circ$ , während ihn CARNELLEY<sup>3</sup> zu  $499 \pm 2^\circ$  bestimmte. LORENZ und FOX<sup>4</sup> fanden  $367^\circ$  und LORENZ und KALMUS<sup>5</sup>  $372^\circ$ . Reines  $\text{BiBr}_3$  schmilzt nach meinen Versuchen bei  $219^\circ$ . In der Literatur findet man folgende Angaben darüber:

SERULLAS<sup>6</sup> gibt  $200^\circ$ , MAC IVOR<sup>7</sup>  $198^\circ$ — $202^\circ$  und MUIR<sup>8</sup>  $210^\circ$  bis  $215^\circ$  an.

Tabelle 17.  
 $\text{PbBr}_2 + \text{BiBr}_3$ .

Gew.-% $\text{BiBr}_3$	Primäre Ausscheidung		Reakt. d. $\text{PbBr}_2$ -Krist. m. d. Schmelze			Eutektische Kristallisation		
	Temp.	Unterkhl.	Temp.	Unterkhl.	Zeitd.	Temp.	Unterkhl.	Zeitd.
0	380	3	—	—	—	—	—	—
10	373	0	236	0	1.5	—	—	—
20	337	2	245	1	3	—	—	—
25	324.5	3	238	3	4	205	0	0.5
30	312	1	235	5	3	201	0	1.4
50	271	2	241	3	2	207	0	5
60	252	6	236	0	2	207	8	7
70	218	6	—	—	—	205.5	0	9
80	—	—	—	—	—	206	6	12
90	210	1	—	—	—	205	0	5
100	219	1	—	—	—	—	—	—

<sup>1</sup> J. B. 1896, 329.

<sup>2</sup> Neues Jahrb. f. Mineral. Bll. 22 (1906), 1.

<sup>3</sup> Journ. Chem. Soc. 33 (1878), 273.

<sup>4</sup> l. c.

<sup>5</sup> l. c.

<sup>6</sup> Ann. chim. phys. 2, 38.

<sup>7</sup> Chem. News 30 (1874), 190.

<sup>8</sup> Chem. News 32 (1876), 277.



Die thermische Analyse, deren Resultate in Tabelle 17 zusammengestellt sind, ergab, daß auch dieses Salzpaar eine Verbindung bildet, deren Zusammensetzung aber wegen Eintreten der Umhüllungen nicht festzustellen ist. Die wichtigsten Koordinaten des Diagramms (Fig. 17) sind folgende. Die Reaktionstemperatur der  $\text{PbBr}_2$ -Kristalle mit der Schmelze C, deren Konzentration 64%  $\text{BiBr}_3$  beträgt, liegt bei 238.5°. Das Eutektikum, das 80%  $\text{BiBr}_3$

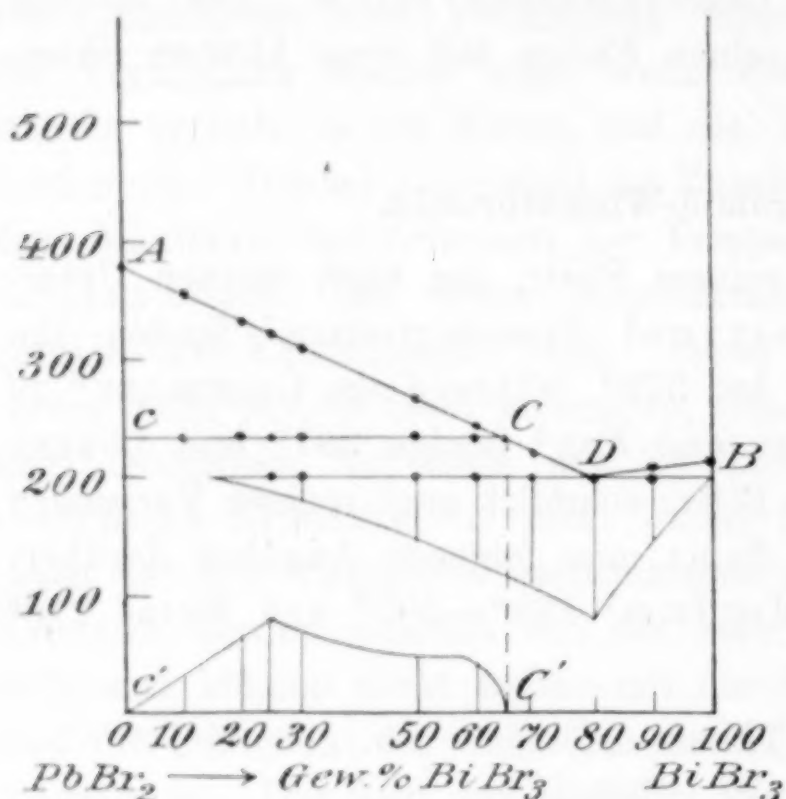


Fig. 17.

enthält, kristallisiert bei 205.3°. Die Reaktion der  $\text{PbBr}_2$ -Kristalle mit der Schmelze vollzieht sich auch in diesem System wegen Umhüllungen nicht vollständig, worauf schon der unregelmäßige Verlauf der Zeitdauern bei der Bildung der Verbindung hindeutet. Auch achtstündiges Exponieren ergab nicht ein Abnehmen der Menge des Eutektikums.

Auch bei diesem System konnte man die Verbindung nicht aus  $\text{H}_2\text{O}$  kristallisieren aus denselben Gründen, wie sie oben bei  $\text{PbCl}_2$  und  $\text{BiCl}_3$  auseinandergesetzt sind.

Im Verhalten von  $\text{PbCl}_2$  zu  $\text{BiCl}_3$  und von  $\text{PbBr}_2$  zu  $\text{BiBr}_3$  ist eine weitgehende Analogie vorhanden.

Die beiden reinen Stoffe kristallisieren nach einer Unterkühlung. Auch in ihren Mischungen tritt der Beginn der Kristallisation durchweg mit Unterkühlung auf. Ebenso vollzieht sich die Reaktion der  $\text{PbBr}_2$ -Kristalle mit der Schmelze erst nach Unterkühlung. Dagegen kristallisiert bemerkenswerterweise das Eutektikum mit zwei Ausnahmen ohne Unterkühlung.

### 18. Kupferchlorür-Cadmiumchlorid.

Die graphische Darstellung der durch die thermische Analyse gewonnenen Resultate in Fig. 18 zeigt, daß die beiden Komponenten eine ununterbrochene Reihe von Mischkristallen bilden. Die mikroskopische Untersuchung stützte die Ergebnisse der thermischen

Tabelle 18.  
Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> + CdCl<sub>2</sub>.

Gew.-% CdCl <sub>2</sub>	Beginn der Kristallisat.	Ende der Kristallisat.	Beginn der Um- wandlung	Ende der Um- wandlung	Zeitdauer der Um- wandlung
0	424	—	—	—	—
10	420	411	—	—	—
20	410	—	320	308	3
30	426	410	350	310	12
40	437	418	323	312	9
50	447.5	428	319	309	6
60	461.5	441	318	308	3
70	484	457	—	—	—
80	507	480	—	—	—
90	530	510	—	—	—
100	568	—	—	—	—

Analyse, indem jeder Schliff nur eine Kristallart enthielt. Von A, dem Schmelzpunkt des reinen Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> fällt die Kurve des Beginns der Kristallisation bis zum Punkte C und steigt dann wieder bis zum Schmelzpunkt des reinen CdCl<sub>2</sub>. Das Minimum liegt etwa bei 10% CdCl<sub>2</sub>. Während die Temperaturen des Beginns der Kristallisation in allen Fällen auf den Abkühlungskurven gut ausgeprägt waren und direkt abgelesen werden konnten, waren die unteren Knicke sehr undeutlich. Die Bestimmung der Temperaturen des Endes der Kristallisation wurde in der von TAMMANN<sup>1</sup> angegebenen Weise ausgeführt.

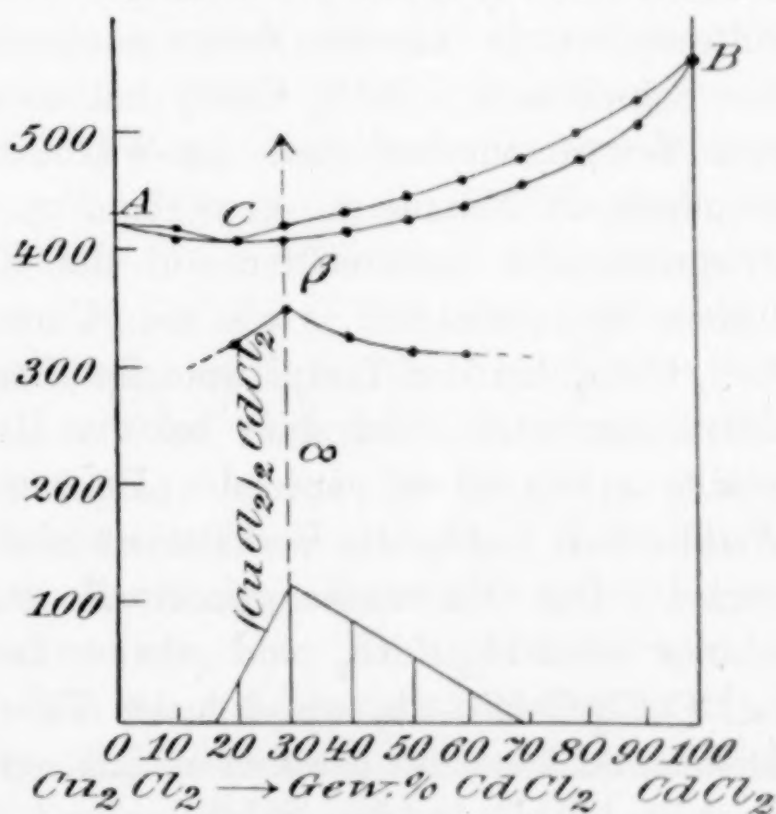


Fig. 18.

Mit den so erhaltenen Werten stimmen auch die Temperaturen des Endes der Kristallisation, die den Erhitzungskurven entnommen wurden, überein.

<sup>1</sup> Z. anorg. Chem. 47, 303.



MÖNKEMEYER<sup>1</sup> vermutet, daß  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  einen Umwandlungspunkt hat, weil er, wie GOSSNER<sup>2</sup> gefunden hat, daß  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  sich aus wässriger Lösung in Tetraedern ausscheidet, während es aus dem Schmelzfluß zu doppeltbrechenden Kristallen erstarrt. Bei dem Bromür und dem Jodür hat er nun einen Umwandlungspunkt festgestellt, und diese sind bei hoher Temperatur doppeltbrechend, während sie bei gewöhnlicher Temperatur isotrop sind. MÖNKEMEYER hat aber, auch wie ich, auf der Abkühlungskurve des  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  keinen Umwandlungspunkt feststellen können, was vielleicht darauf zurückzuführen ist, daß die Umwandlungsgeschwindigkeit sehr klein ist. Möglich wäre es aber noch, daß  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  selbst einen Mischkristall aus mindestens zwei Molekülarten darstellt. Dadurch würde bei der Umwandlung ein Intervall bedingt sein, das aber in diesem Falle, weil es sich wegen zu kleiner Umwandlungsgeschwindigkeit über ein großes Temperaturgebiet erstreckt, auf den Abkühlungskurven nicht hervortritt. In den Mischungen von  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{CdCl}_2$  und zwar von 20%  $\text{CdCl}_2$  bis 60%  $\text{CdCl}_2$  habe ich nun eine Umwandlung gefunden, die aber mit der vielleicht in  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  auftretenden in keinem Zusammenhang zu stehen braucht. Bei der Schmelze mit 30%  $\text{CdCl}_2$  hat diese Umwandlung eine maximale Temperatur und auch der Wärmeeffekt erreicht hier ein scharf ausgeprägtes Maximum. — Siehe Fig. 18 die den Wärmeeffekten entsprechenden Senkrechten auf der Konzentrationsachse. — Man müßte nun erwarten, daß die Umwandlung der Schmelze mit 30%  $\text{CdCl}_2$  bei der Temperatur des Beginns der Umwandlung auch vollständig wird, und daß bei der Umwandlung der anderen Gemische ein größer werdendes Umwandlungsintervall auftritt. In Wirklichkeit liegen die Verhältnisse aber gerade umgekehrt, wie erwartet. Das Umwandlungsintervall ist am größten bei der Mischung mit 30%  $\text{CdCl}_2$  und nimmt dann mit wachsendem  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{CdCl}_2$ -Gehalt ab, wie aus der Tabelle 18 zu sehen ist. Diese Abnormität kann nur dadurch erklärt werden, daß die Umwandlungsgeschwindigkeit in der Schmelze mit 30%  $\text{CdCl}_2$  eine sehr viel geringere ist, als in den anderen Mischkristallen. Der Überschuss von  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  resp.  $\text{CdCl}_2$  würde dann gewissermaßen als Katalysator wirken. Der Mischkristall mit 30%  $\text{CdCl}_2$  entspricht genau der Formel  $(\text{Cu}_2\text{Cl}_2)_2\text{CdCl}_2$ ; denn diese Konzentration ist gleich 33.33 Mol.-%  $\text{CdCl}_2$ . Es liegt also hier der ganz analoge Fall vor, wie er bei

<sup>1</sup> Neues Jahrb. f. Mineral. B1b. 22 (1906), 1.

<sup>2</sup> Zeitschr. f. Kristall. 38 (1904), 131.

dem binären System Cd—Mg<sup>1</sup> gefunden ist. Auch hier bilden die beiden Komponenten eine ununterbrochene Reihe von Mischkristallen miteinander. Gerade bei der Konzentration der Verbindung zeigt die in dem System auftretende Umwandlung eine maximale Temperatur und eine längste Kristallisationsdauer.

Es wurde nun der Versuch gemacht, ob CdCl<sub>2</sub> die Löslichkeit von Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in H<sub>2</sub>O erhöht. Es ergab sich, daß CdCl<sub>2</sub> keinen merklichen Einfluß auf die Löslichkeit von Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ausübt. Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bleibt auch bei einem Zusatz von CdCl<sub>2</sub> praktisch in H<sub>2</sub>O unlöslich. Es bilden sich also keine in H<sub>2</sub>O löslichen Doppelmoleküle.

Im Gegenteil spaltet das Wasser die Konglomerate in Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und CdCl<sub>2</sub>, indem das CdCl<sub>2</sub> quantitativ in Lösung geht.

Ein Dünnschliff von reinem Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ist durchsichtig, während das Konglomerat als solches braun erscheint. Das kommt vielleicht daher, daß kleine Partikelchen von Kupferoxydchlorid sich gebildet haben, die man auch als unregelmäßig eingesprengte Pünktchen unter dem Mikroskop im Dünnschliff erkennen kann. Bei 10%igem Zusatz von CdCl<sub>2</sub> hat das Konglomerat eine graue Farbe. Der Dünnschliff ist zuerst durchsichtig, trübt sich aber nach einiger Zeit im Licht, indem er eine graublaue Farbe erhält. Das Konglomerat und der Schliff mit 30% CdCl<sub>2</sub> zeigen auch unbelichtet von vornherein eine graublaue Farbe, und zwar ist der Schliff durch und durch graublau gefärbt. Unter dem Mikroskop ist der Schliff durchscheinend und zeigt eine Masse kleiner Kristallite. Ebensolche kleinen Kristallite beobachtete man auch bei den Schliffen bis 60% CdCl<sub>2</sub>. Die Schliffe sind mehr oder weniger durchsichtig, trüben sich aber auch durch Lichtwirkung, indem sie dieselbe graublaue Farbe annehmen, wie die Schliffe mit mehr Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Bei weiterem Zusatz von CdCl<sub>2</sub> zeigen nun die Konglomerate eine gelblich-grüne Farbe und blätterige Kristallite, die aber im Licht auch bald die graublaue Farbe erhalten. Ein frisch hergestellter Schliff ist durchsichtig und zeigt den Schnitt durch die verschieden angeordneten Blätter, so daß man schmälere und breitere Nadeln erkennt. Da man nun unter dem Mikroskop beobachten kann, daß die Blaufärbung immer in einzelnen bestimmten Richtungen auftritt, so ist zu vermuten, daß in den Blättern einzelne bestimmte Richtungen in bezug auf die Färbung bevorzugt sind. Die Blätter haben eine vollkommene Spaltbarkeit parallel zur Basis. Ob nun diese Spaltrichtung die be-

<sup>1</sup> G. GRUBE, Z. anorg. Chem. 49 (1906), 72.



vorzugte war, konnte ich nicht feststellen, da schon nach einer Belichtungsdauer von 10 Sekunden mit der Quarzlampe ein Spaltstück vollkommen dunkel wurde. Die Konglomerate von 80% und 90%  $\text{CdCl}_2$  zeigen dieselbe blättrig kristalline Struktur und photochemische Erscheinung, wie die vorhergehende Mischung. Reines  $\text{CdCl}_2$  ist weiß gefärbt und dunkelt am Licht nicht nach. Es ist also festgestellt, daß das Auftreten der graublauen Färbung mit an die Bildung der Verbindung  $(\text{Cu}_2\text{Cl}_2)_2\text{CdCl}_2$  gebunden ist, und daß in denjenigen Mischkristallen, in denen die Bildung der Verbindung nicht eintritt, sie der Färbung im Licht nach zu urteilen durch das Licht hervorgerufen wird. Wir haben also hier den seltenen Fall einer Lichtsynthese, der Bildung einer gefärbten Verbindung, die sich auch im Dunkeln aus einem gewissen Mischkristall bildet, deren Bildung im Dunkeln aber durch Zusatz sowohl von  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  als auch von  $\text{CdCl}_2$  zu diesem Mischkristall verzögert wird und dann durch die Wirkung des Lichtes hervorgerufen werden kann.

#### 19. Kupferbromür-Cadmiumbromid.

Das reine  $\text{CdBr}_2$  kristallisiert bei  $568^\circ$ . CARNELLEY<sup>1</sup> bestimmte diesen Punkt zu  $571^\circ \pm 4^\circ$ . Der Schmelzpunkt von reinem  $\text{Cu}_2\text{Br}_2$  liegt nach meinen Untersuchungen bei  $484^\circ$ , während ihn CARNELLEY und CARLETON WILLIAMS<sup>2</sup> bei  $504^\circ \pm 7^\circ$  und MÖNKEMEYER<sup>3</sup> bei  $480^\circ$  fanden. Die Umwandlungstemperatur von  $\text{Cu}_2\text{Br}_2$  ist bis jetzt nur von MÖNKEMEYER<sup>4</sup> bestimmt worden. Er untersuchte sie auf optischem und auf thermischem Wege. Nach der ersteren Methode fand er bei der Erhitzung  $379^\circ$  und bei der Abkühlung  $382^\circ$ . Die andere Methode lieferte ihm den Wert  $384^\circ$ . MÖNKEMEYER macht leider keine Angabe über die Form der Abkühlungskurve, die er erhalten hat, ob sie einen Haltepunkt oder ein Intervall bei der Umwandlungstemperatur zeigte. Meine Beobachtungen zeigten statt eines Haltepunktes ein großes, deutlich ausgeprägtes Intervall von  $20^\circ$  auf den Abkühlungskurven, das von  $394^\circ$ — $374^\circ$  reichte, trotzdem mit nacktem Thermoelement bei sehr kleiner Abkühlungsgeschwindigkeit gearbeitet wurde. Die Ursache dieser Erscheinung kann man darin suchen, daß die Umwandlung hier nicht mit einer

<sup>1</sup> *Journ. Chem. Soc.* **33** (1878), 273.

<sup>2</sup> *Journ. Chem. Soc.* **37** (1880), 125.

<sup>3</sup> *Neues Jahrb. f. Mineral. Blb.* **22** (1906), 1.

<sup>4</sup> *Neues Jahrb. f. Mineral. Blb.* **22** (1906), 1.

Tabelle 19.  
Cu<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> + CdBr<sub>2</sub>.

Gew.-% CdBr <sub>2</sub>	Beginn der Kristallis.	Ende der Kristallis.	Temp. d. eutekt. Kristallis.	Zeitdauer d. eutekt. Kristallis.	Temp. der Um- wandlung	Zeitdauer der Um- wandlung
0	484	—	—	—	394	8
10	470	461	—	—	371	9
30	437	430	—	—	353	9
50	428	422	—	—	349	9
70	441	—	?	?	351	9
72.5	462	—	?	?	350	10
75	467	—	422	7.5	349	8
80	494	—	420	6	345	6
90	532	—	420	3	344	4
100	568	—	—	—	—	—

Geschwindigkeit vor sich geht, die dem Wärmefluss entsprechend ist. Einen ganz analogen Fall hat TAMMANN<sup>1</sup> in seiner Arbeit: „Zur Überhitzung von Kristallen“ beim Schmelzpunkt des Traubenzuckers beschrieben. Wenn nun

aber die Reaktionsgeschwindigkeit die Ursache ist für das Intervall, dann muß man annehmen, daß die Reaktion bei der oberen Temperatur zu Ende gehen konnte. Jedoch kann das

Umwandlungsintervall auch, wie oben schon bei Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> erläutert, dadurch bedingt sein, daß Cu<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> selbst einen Mischkristall aus mindestens zwei Molekülarten darstellt. Welcher Fall hier vorliegt, kann nicht entschieden werden.

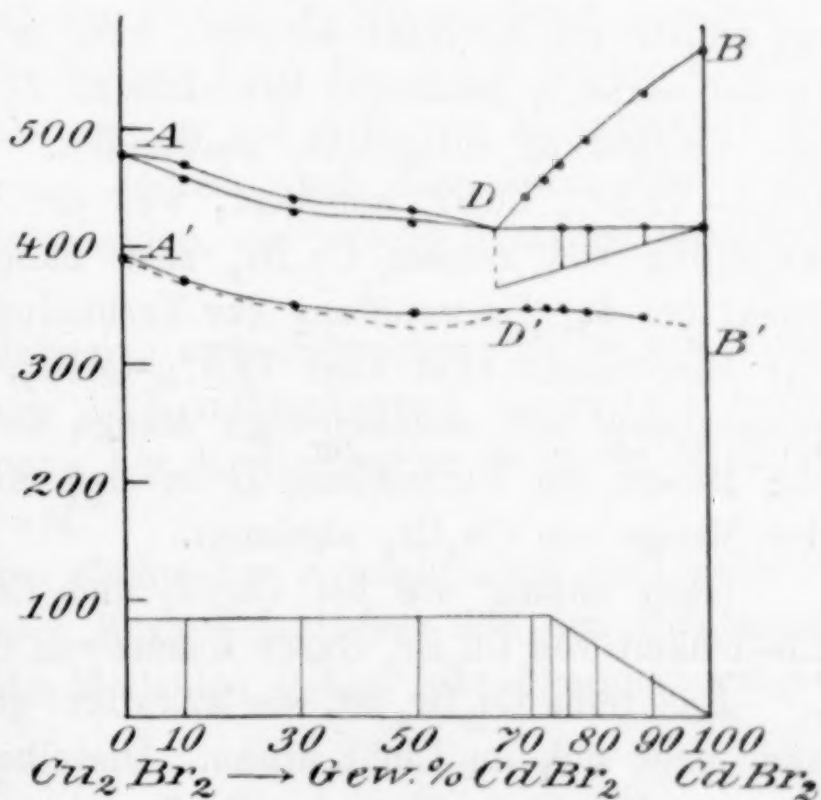


Fig. 19.

In Fig. 19 überblickt man die graphische Darstellung der durch die thermische Analyse gewonnenen Resultate. Von A bis D treten Mischkristalle auf. Der gesättigte Mischkristall D liegt bei einer

<sup>1</sup> Zeitschr. phys. Chem. 68, 257.



Konzentration von 66%  $\text{CdBr}_2$ . Thermisch konnte dies der schlechten Effekte wegen nicht nachgewiesen werden, jedoch wurden mikroskopisch noch bei 65%  $\text{CdBr}_2$  Mischkristalle nachgewiesen.

Von *B* bis *D* scheidet sich primär reines  $\text{CdBr}_2$  aus. Im Punkte *D* kristallisiert dann der Rest der Schmelze in Form des Mischkristalles *D*. Die Zusammensetzung des Mischkristalles *D* entspricht gerade der Verbindung  $\text{Cu}_2\text{Br}_2(\text{CdBr}_2)_2$ , deren Existenz man annehmen kann, um sowohl die Mischungslücke zu erklären, als auch den Umstand, daß sich die Mischungslücke nicht über den Punkt *D*, in dem sich die Kurven des Beginns und des Endes der Kristallisation scheiden, hinaus erstreckt, was durch besondere mikroskopische Untersuchung der Schliffe mit 60% und 65% bewiesen ist.

Bei den Temperaturen der Kurve *A'D'B'* tritt der Beginn der Umwandlung ein. Die punktierte Kurve ist in der Weise erhalten, daß man von den Umwandlungsintervallen der einzelnen Mischungen das Umwandlungsintervall des  $\text{Cu}_2\text{Br}_2$  subtrahiert. Die Temperatur des Beginns der Umwandlung fällt mit steigendem Gehalt an  $\text{CdBr}_2$  zuerst schneller und dann sehr langsam. Von 66%  $\text{CdBr}_2$  an müßte sie konstant bleiben, weil sich in den Konglomeraten immer derselbe gesättigte Mischkristall *D*, dessen Zusammensetzung der Verbindung entspricht, umwandelt. Der Wärmeeffekt ist von 0%—72.5%  $\text{CdBr}_2$  konstant, weil der Wärmeeffekt bei der Umwandlung von reinem  $\text{Cu}_2\text{Br}_2$  sehr nahe gleich ist dem Wärmeeffekt bei der Umwandlung der Verbindung *D*. Wächst der Gehalt der Mischungen aber über 72.5%  $\text{CdBr}_2$ , so muß der Wärmeeffekt proportional der abnehmenden Menge des  $\text{Cu}_2\text{Br}_2$  abnehmen, weil die Menge der Verbindung *D* in den Konglomeraten proportional der Menge von  $\text{Cu}_2\text{Br}_2$  abnimmt.

Ganz analog wie bei  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{CdCl}_2$  wurde auch hier die Löslichkeit von  $\text{Cu}_2\text{Br}_2$  durch Zusatz von  $\text{CdBr}_2$  in  $\text{H}_2\text{O}$  nicht erhöht.

Das reine  $\text{Cu}_2\text{Br}_2$  ist, wie RENAULT<sup>1</sup> gezeigt hat, lichtempfindlich und färbt sich im Licht braun. Dieselbe Eigenschaft konnte auch bei den Mischkristallen des  $\text{Cu}_2\text{Br}_2$  von 0%—66%  $\text{CdBr}_2$  nachgewiesen werden. In den Schliffen von mehr als 66%  $\text{CdBr}_2$  sieht man, daß die primär ausgeschiedenen blätterartigen  $\text{CdBr}_2$ -Kristalle, die im Dünuschliff häufig als Nadeln erscheinen, bei der Belichtung sich stärker braun färben, als die Grundmasse, die aus dem Misch-

<sup>1</sup> *Compt. rend.* 57 (1864), 329.

kristall *D* besteht. Diese merkwürdige Erscheinung kann man nur dahin deuten, daß die Produkte der photochemischen Reaktion im  $\text{Cu}_2\text{Br}_2$  eine groÙe Neigung haben, in die Kristalle von  $\text{CdBr}_2$  hinein zu diffundieren.

## 20. Kupferjodür-Cadmiumjodid.

In der Literatur sind als Schmelztemperaturen angegeben für  $\text{CdJ}_2$  von CARNELLEY<sup>1</sup> 404° und von RUFF und PLATO<sup>2</sup> 350°.

Für  $\text{Cu}_2\text{J}_2$  von CARNELLEY und O'SHEA<sup>3</sup> 628°, von CARNELLEY<sup>4</sup> 601°  $\pm$  3° und von MÖNKEMEYER<sup>5</sup> 590°.

Von mir wurden als Schmelztemperaturen bestimmt für  $\text{CdJ}_2$  392.4° und für  $\text{Cu}_2\text{J}_2$  606.5°.

G. F. RODWELL<sup>6</sup> hat dilatometrisch eine Umwandlung des  $\text{Cu}_2\text{J}_2$  nicht gefunden. B. GOSSNER<sup>7</sup> dagegen beobachtete dieselbe, bestimmte aber die Umwandlungstemperatur nicht. Er sagt nur, daß sie sehr hoch liegt. Wirklich bestimmt wurde die Umwandlungstemperatur erst von MÖNKEMEYER,<sup>8</sup> und zwar mit Hilfe derselben Methoden wie bei  $\text{Cu}_2\text{Br}_2$ . Er fand auf optischem Wege 397° und 399° und auf thermischem 400°. Offenbar hat er auch hier wieder das Mittel des Beginns und des Endes der Umwandlung genommen; denn nach meinen Untersuchungen liegt das Mittel beider Erscheinungen bei 403°, fällt also wieder mit dem von MÖNKEMEYER angegebenen Wert zusammen. Jedoch auch hier kann man nicht, ebenso wie bei  $\text{Cu}_2\text{Br}_2$ , entscheiden, auf welche Ursachen das Intervall zurückzuführen ist.

$\text{Cu}_2\text{J}_2$  und  $\text{CdJ}_2$  bilden eine ununterbrochene Reihe von Mischkristallen miteinander, was auch mikroskopisch festgestellt wurde. Auf der Kurve des Beginns der Kristallisation tritt ein Minimum bei ungefähr 90%  $\text{CdJ}_2$  auf.

Die Temperaturen des Endes der Kristallisation sind nach der von TAMMANN<sup>9</sup> angegebenen Formel bestimmt und den Erhitzungskurven entnommen; beide Methoden geben hier übereinstimmende

<sup>1</sup> *Journ. Chem. Soc.* **33**, 273.

<sup>2</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* **36**, 2357.

<sup>3</sup> *Journ. Chem. Soc.* **45** (1884), 409.

<sup>4</sup> *Journ. Chem. Soc.* **33** (1878), 273.

<sup>5</sup> *Neues Jahrb. f. Mineral. Blb.* **22** (1906), 1.

<sup>6</sup> *Phil. Trans.* **173** (1882), 1151.

<sup>7</sup> *Zeitschr. f. Krist.* **38** (1904), 131.

<sup>8</sup> *Neues Jahrb. f. Mineral. Blb.* **22** (1906), 1.

<sup>9</sup> *Z. anorg. Chem.* **47**, 303.



Tabelle 20.

$\text{Cu}_2\text{J}_2 + \text{CdJ}_2$ .

Gew.-% $\text{CdJ}_2$	Beginn der Kristallisation	Ende der Kristallisation	Temp. der Umwandlung	Zeitdauer der Umwandlung
0	606.5	—	414	8
20	564	529.2	378	6
50	474.5	440	290	3.9
70	413	395	272	2.5
90	350	—	264	0.5
92.5	361	350	260	?
95	371	350	—	—
100	392.4	—	—	—

Resultate. Die Umwandlungstemperatur von  $\text{Cu}_2\text{J}_2$  fällt bei Zusatz von  $\text{CdJ}_2$  erst sehr schnell und dann langsamer. Man kann sie bis

zu 92.5%  $\text{CdJ}_2$  verfolgen. Jedoch läßt eine Extrapolation der auf der Konzentrationsachse aufgetragenen Wärmemengen vermuten, daß sie sich durch das ganze System hindurch zieht und nur ihres geringen thermischen Effektes wegen bei 95%  $\text{CdJ}_2$  nicht mehr beobachtet werden konnte.

Das Konglomerat von reinem  $\text{Cu}_2\text{J}_2$  sieht dunkelbraun aus. Im Dünnschliff ist es durchsichtig, trübt sich aber bald am Licht, indem es eine dunkle Färbung erhält. Alle Konglomerate, die aus Mischungen der beiden Kom-

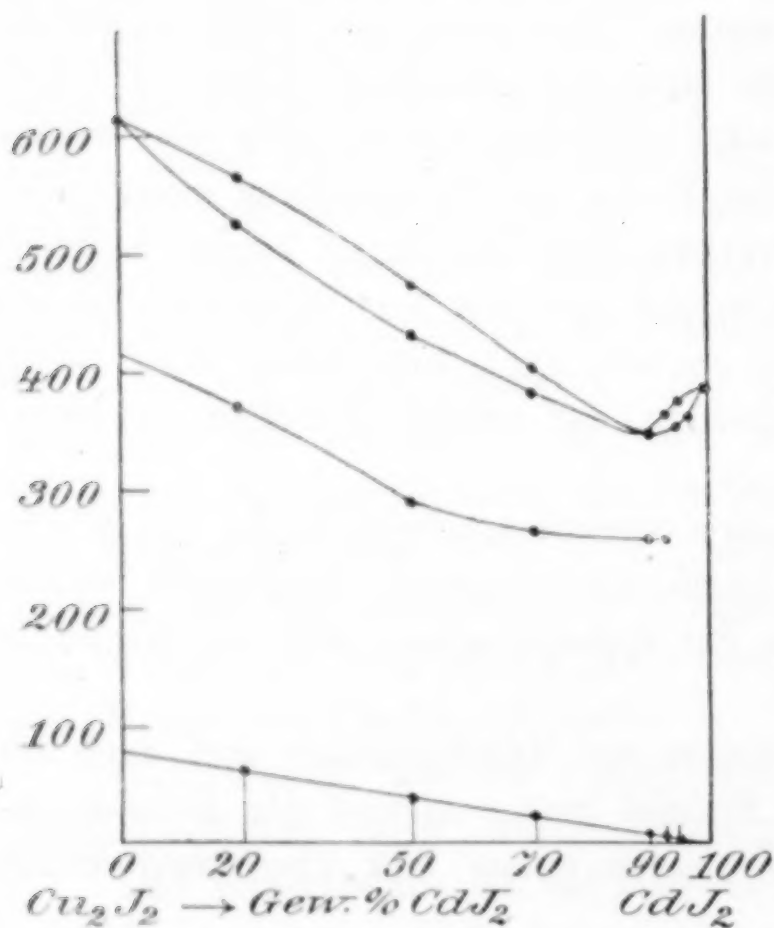


Fig. 20.

ponenten bestehen, sehen frisch hergestellt hellgelb aus, färben sich aber an dem Licht bald schwarzbraun, was auch für den Mischkristall mit 95%  $\text{CdJ}_2$  gilt. Ebenso sind die Dünnschliffe zuerst durchsichtig und werden am Licht bald schwarzbraun, reines  $\text{CdJ}_2$  sieht weiß aus. Der Schliff ist durchsichtig.

### Resultate.

Die Resultate dieser Arbeit sind in Tabelle II zusammengestellt, und zwar ist die Tabelle so eingerichtet, daß in der ersten senkrechten und wagerechten Spalte die Formeln der Salze in derselben Ordnung einander folgen. Dadurch erhält man für jede binäre Kombination je zwei Plätze, von denen nur einer zur Angabe der wichtigsten Punkte ihres gegenseitigen Verhaltens benutzt worden ist. Die Hälfte aller Plätze bleibt also bei dieser Anordnung unbenutzt. Die Bedeutung der Zeichen ist dieselbe wie sie TAMMANN<sup>1</sup> bei seiner Tabelle über das gegenseitige Verhalten der Metalle zueinander angewendet hat. Eine Erklärung der Zeichen ist in der Tabelle II zu finden. Damit man nun die gegenseitige Verbindungsfähigkeit der Metalle und die Verbindungsfähigkeit der Salze untereinander vergleichen kann, habe ich eine Tabelle angefügt, aus der man das Verhalten der Metalle in ihren binären Mischungen sehen kann.

Die erste der von TAMMANN aufgestellten und von mir in der Einleitung erwähnten Regeln über das Verhalten der Metalle zueinander gilt auch für die Salze, die ich untersucht habe. Pb und Sn gehören einer natürlichen Gruppe an. Die Metalle bilden keine Verbindungen miteinander und ebenso gehen auch die Chloride keine Verbindungen ein. Dasselbe gilt für Cd und Zn und ihre Chloride.

Die zweite Regel scheint für Salze nicht zuzutreffen.  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  bildet wohl mit  $\text{CdCl}_2$  eine Verbindung, aber mit  $\text{ZnCl}_2$  nicht, obwohl Cd und Zn einer natürlichen Gruppe angehören. Hätte man das System  $\text{BiCl}_3 + \text{SnCl}_2$  untersuchen können, so hätte man noch ein Beispiel für die zweite Regel gehabt; denn  $\text{BiCl}_3$  bildet mit  $\text{PbCl}_2$  eine Verbindung, müßte also auch mit  $\text{SnCl}_2$  eine solche bilden. Aber leider war die Untersuchung nicht möglich, weil  $\text{SnCl}_2$   $\text{BiCl}_3$  reduziert.

Die anfangs aufgeworfene Frage, ob die Verbindungsfähigkeit der Metalle untereinander der Verbindungsfähigkeit der Salze zueinander parallel geht oder nicht, kann man dahin beantworten, daß ein solcher Parallelismus nicht zu erkennen ist. Überhaupt kommt die Fähigkeit der Salze, Verbindungen zu bilden, sehr selten vor. Bei den 17 von mir untersuchten binären Kombinationen der Chloride untereinander kommen in 14 Kombinationen keine Verbindungen

<sup>1</sup> Z. anorg. Chem. 49 (1906), 113 und 55 (1907), 289.



Tabelle II.

Das Verhalten der Salze untereinander

Salze	$\text{BiCl}_3$	$\text{BiBr}_3$	$\text{CCl}_2$	$\text{Cu}_2\text{Cl}_2$	$\text{Cu}_2\text{Br}_2$	$\text{Cu}_2\text{J}_2$	$\text{ZnCl}_2$	$\text{SnCl}_2$	$\text{FeCl}_3$
$\text{PbCl}_2$	$f \sim$ $K L$ 0—100 Verb. X		$f \sim$ 0 $K L$ 0—100	$f \sim$ 0 $K L$ 0—100			$f \sim$ 0 $K L$ 0—100	$f \sim$ 0 $K \sim$	$f \sim$ 0 $K L$ 0—100
$\text{PbBr}_2$		$f \sim$ $K L$ 0—100 Verb. X							
$\text{BiCl}_3$			$\text{CdCl}_2$ in siedendem $\text{BiCl}_3$ un- löslich	$f \sim$ 0 $K L$ 0—100			$f L$ 12—96 $\text{ZnCl}_2$ 0 $K L$ 0—96 $\text{ZnCl}_2$	$\text{SnCl}_2$ reduziert $\text{BiCl}_3$	$f \sim$ 0 $K L$ 0—100
$\text{CdCl}_2$				$f \sim K \sim$ $(\text{Cu}_2\text{Cl}_2)_2$ $\text{CdCl}_2$ Umwdlg. v. 16 bis 64 $\text{CdCl}_2$			$f \sim$ 0 $K L$ 0—100	$f \sim$ 0 $K L$ 0—100	$\text{CdCl}_2$ in flüssigem $\text{FeCl}_3$ unlöslich
$\text{CdBr}_2$					$f \sim K L$ 66—100 $\text{CdBr}_2$ $\text{Cu}_2\text{Br}_2$ $(\text{CdBr}_2)_2$ Umwandl. v. 0—100 $\text{CdBr}_2$				
$\text{CdJ}_2$						$f \sim$ $K \sim$ 0 Umwand- lung von 0—100 $\text{CdJ}_2$			
$\text{Cu}_2\text{Cl}_2$		$f \sim$ Mischbarkeit in allen Verhältnissen im flüssigen Zustand $f L$ Mischungslücke im flüssigen Zustand 0 Keine Verbindung					$f \sim$ 0 $K L$ 18—95 $\text{ZnCl}_2$	$f \sim$ 0 $K L$ 0—100	$f \sim$ $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ $(\text{FeCl}_3)$ $K L$ 0—100
$\text{ZnCl}_2$		$K \sim$ lückenlose Reihe von Mischkristallen $K L$ Lücke in der Reihe von Misch- kristallen						$f \sim$ 0 $K L$ 0—100	$f \sim$ 0 $K L$ 15—94 $\text{ZnCl}_2$
$\text{SnCl}_2$									$\text{SnCl}_2$ reduziert $\text{FeCl}_3$

Tabelle IIa.  
das Verhalten ihrer Metalle zueinander.

Metalle	Bi	Cd	Cu	Zn	Sn	Fe
Pb	$f \sim$ 0 $K L?$ 0—100	$f \sim$ 0 $K L?$	$f L$ 16—61 Cu 0 $K L$ 0—97 Cu	$f L$ 1—99 Zn 0 $K L?$ 0—100	$f \sim$ 0 $K L$ 0—100	$f L$ 0—100 0 $K L$ 0—100
Bi		$f \sim$ 0	$f \sim$ 0 $K L$ 0—100	$f L$ 2—90 Bi 0	$f \sim$ 0 $K L$ 0—97 Sn	$f L$ 0—100 0 $K L$ 0—100
Cd			$f \sim$ $Cu_2Cd_3$ $Cu_2Cd?$ $K L$ 0—100 Cu	$f \sim$ 0 $K L$ 0—100 Cd	$f \sim$ X $K L?$ 0—100	
Cu				$f \sim$ $Cu_2Zn_3$ $CuZn_4$ $K L$ 2.5—70 Cu	$f \sim$ $Cu_4Sn$ $Cu_3Sn$ $CuSn$ $K L$ 0—93 Sn	$f \sim$ 0 $K L$ 2.5—97 Fe
Zn					$f \sim$ 0 $K L?$ 0—100	$f \sim$ bis 20 % Fe untersucht $FeZn_7$ $FeZn_3$
Sn						$f \sim$ X $K L$ 0—81 Fe



vor. Nur drei Systeme lieferten Verbindungen. Es sind folgende:  $\text{PbCl}_2 + \text{BiCl}_3$  (Formel nicht festgestellt),  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 + \text{FeCl}_3$  [ $\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{FeCl}_3)_2$ ] und  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 + \text{CdCl}_2$  [ $(\text{Cu}_2\text{Cl}_2)_2\text{CdCl}_2$ ]. Bei den analogen Metallkombinationen wurden bei vier binären Systemen Verbindungen beobachtet, und zwar bei  $\text{Cu} + \text{Cd}$  ( $\text{Cu}_2\text{Cd}_3$  und  $\text{Cu}_2\text{Cd}?$ ),  $\text{Cu} + \text{Zn}$  ( $\text{Cu}_2\text{Zn}_3$  und  $\text{CuZn}_4$ ),  $\text{Cu} + \text{Sn}$  ( $\text{Cu}_4\text{Sn}$ ,  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  und  $\text{CuSn}$ ) und  $\text{Zn} + \text{Fe}$  ( $\text{FeZn}_7$  und  $\text{FeZn}_3$ ), während 13 Kombinationen keine Verbindungen eingingen.

Tabelle III.

Mischbarkeit im festen Zustand.

Komponente A	Schmelzp. der Komp. A	Konzentration der an B   A gesättigten Mischkristalle		Schmelzp. der Komp. B	Komponente B
$\text{Cu}_2\text{Cl}_2$	434°	18 Gew.-% $\text{ZnCl}_2$ 25.1 Mol.-% $\text{ZnCl}_2$	5 Gew.-% $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ 3.34 Mol.-% $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$	261.5°	$\text{ZnCl}_2$
$\text{FeCl}_3$	298°	15 Gew.-% $\text{ZnCl}_2$ 17.36 Mol.-% $\text{ZnCl}_2$	6 Gew.-% $\text{FeCl}_3$ 4.91 Mol.-% $\text{FeCl}_3$	261.5°	$\text{ZnCl}_2$

Aus dieser kurzen Zusammenstellung sieht man, daß nur in einem Falle auch die Chloride eine Verbindung bilden, wenn ihre Metalle zu einer zusammentreten, und zwar ist dies der Fall bei  $\text{Cu} + \text{Cd}$  und  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 + \text{CdCl}_2$ .

Durch die Untersuchung der drei Systeme, gebildet aus den Bromiden von Pb und Bi und den Bromiden und Jodiden von Cu und Cd konnte festgestellt werden, daß die Halogensalze eine sehr weitgehende Analogie in bezug auf ihr Verhalten zueinander zeigen.

Außerdem hat TAMMANN<sup>1</sup> betreffs der Mischbarkeit bei den Metallen folgende Regel mit wenigen Ausnahmen geltend gefunden: „Das Element mit höherem Schmelzpunkte vermag im Kristallzustande immer mehr von dem Elemente mit dem tieferen Schmelzpunkt zu lösen, als dieses von jenem.“ Die Resultate meiner Untersuchungen betreffs der Mischbarkeit bei den Salzen sind folgende: Nur in zwei von 17 Fällen, nämlich  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 - \text{CdCl}_2$  und  $\text{PbCl}_2 - \text{SnCl}_2$ , beobachtete ich eine ununterbrochene Reihe von Mischkristallen. In

<sup>1</sup> Z. anorg. Chem. 49 (1906) 113 und 55 (1907), 289.

Tabelle IV.  
Zusammenstellung der Unterkühlungserscheinungen.

Salze	9 BiCl <sub>3</sub>		1 BiBr <sub>3</sub>		0 CdCl <sub>2</sub>		0 Cu <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>		0 Cu <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>		0 Cu <sub>2</sub> J <sub>2</sub>		4 ZnCl <sub>2</sub>		0 SnCl <sub>2</sub>		0 FeCl <sub>3</sub>	
PbCl <sub>2</sub> 0	0.66 1	0.5 0.66			0.3 0.14	0 0	0.15 0.3	0 0					1 —	— 1	Misch- kristalle		0 0	0 0.4
PbBr <sub>2</sub> 3			1 0.5	1 0.2														
BiCl <sub>3</sub> 9							1 1	0 0					0.5 0.5	0.66 1			1 1	0 0
CdCl <sub>2</sub> 0							Misch- kristalle						0 —	— 0	0 0	0.5 0.25		
CdBr <sub>2</sub> 0									Misch- kristalle									
Cu <sub>2</sub> J <sub>2</sub> 0											Misch- krist.							
Cu <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> 0													0 1	0.5 1	0 1	0.66 1	0 0	0 0
ZnCl <sub>2</sub> 4															0.8 0.5	0.66 0.33	1 1	0 0
SnCl <sub>2</sub> 0																		

weiteren zwei Fällen, Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>—ZnCl<sub>2</sub> und FeCl<sub>3</sub>—ZnCl<sub>2</sub>, konnte eine begrenzte Mischbarkeit nachgewiesen werden, während in einem Falle, ZnCl<sub>2</sub>—BiCl<sub>3</sub>, ein bestimmter Nachweis nicht zu führen war. In den zwei Fällen der begrenzten Mischbarkeit fand ich die Regel von TAMMANN auch für die Salze gültig, und zwar gilt sie sowohl für Gewichtsprocente als auch für Molprocente (siehe Tabelle III). Im allgemeinen kann man aber wohl in Anbetracht der verhältnismäßig geringen Anzahl von Fällen, in denen Mischbarkeit auftritt, der Ansicht sein, daß die Salze nur sehr geringe Neigung zeigen, Mischkristalle zu bilden. H. S. VAN KLOSTER<sup>1</sup> beobachtete bei seinen Untersuchungen dasselbe.

In Tabelle IV findet man eine Zusammenstellung der Unterkühlungserscheinungen. Die Tabelle ist so angeordnet, daß in der ersten wagerechten und senkrechten Spalte die Formeln der Salze zu finden sind und die Unterkühlungen der reinen Salze in Graden. Jedes

<sup>1</sup> Z. anorg. Chem. 69 (1910), 157.



einer binären Kombination zugehörige Feld ist wieder in vier Felder geteilt, von denen in die beiden Felder links die mittlere Unterkühlung bei der primären und eutektischen Kristallisation der in der Vertikalkolumne stehenden Komponente eingetragen sind, während in den beiden letzten Feldern rechts die mittlere Unterkühlung bei der primären und eutektischen Kristallisation der in der Horizontalkolumne stehenden Komponente zu finden sind. Die Zahlen sind erhalten, indem man die Fälle, bei denen Unterkühlungen bei der primären resp. eutektischen Kristallisation beobachtet waren, durch die Gesamtanzahl der Fälle der primären resp. eutektischen Kristallisation dividierte.

Kristallisiert ein reiner Stoff mit Unterkühlung, so verlor er nur selten durch Zusatz eines anderen Stoffes die Neigung, mit Unterkühlung zu kristallisieren. Nur bei den Mischungen von  $\text{CdCl}_2$  und  $\text{ZnCl}_2$  kristallisiert  $\text{ZnCl}_2$  sekundär ohne Unterkühlung, obwohl das reine  $\text{ZnCl}_2$  mit Unterkühlung kristallisiert. Umgekehrt kristallisiert aber sehr oft ein Stoff, wenn er auch selbst keine Unterkühlung bei der Kristallisation zeigt, dennoch aus seinen Mischungen mit irgendeiner anderen Komponente durchweg mit Unterkühlung.

So kristallisiert z. B.  $\text{SnCl}_2$  selbst ohne Unterkühlung, mischt man es aber mit irgend einer anderen Komponente, so tritt die primäre resp. eutektische Kristallisation stets mit Unterkühlung ein. Ebenso zeigt  $\text{PbCl}_2$  eine große Neigung, aus seinen Mischungen mit Unterkühlung zu kristallisieren, obwohl das reine  $\text{PbCl}_2$  ohne Unterkühlung kristallisiert.

Ferner beobachtete man, daß, wenn die primäre Kristallisation eines Stoffes mit Unterkühlung eintrat, dann auch die eutektische Kristallisation desselben Unterkühlungen zeigte. Ausgenommen hiervon sind drei binäre Kombinationen, und zwar  $\text{PbCl}_2 + \text{FeCl}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 + \text{ZnCl}_2$  und  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 + \text{SnCl}_2$ , aus denen  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  resp.  $\text{FeCl}_3$  primär ohne Unterkühlung, sekundär dagegen mit Unterkühlung kristallisiert.

Zum Schlusse möchte ich mir erlauben, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. G. TAMMANN, für seinen freundlichen Rat und Beistand meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

*Göttingen, Physik.-chemisches Institut der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 17. Mai 1911.

## Die Einwirkung von Alkyljodiden auf Kupferoxyd.

Von

HENRY G. DENHAM.<sup>1</sup>

Die Existenz von Kupferjodid ( $\text{CuJ}_2$ ) in wässriger Lösung wurde zuerst nachgewiesen von TRAUTZ,<sup>2</sup> während CARNEGIE<sup>3</sup> zeigte, daß jeder Versuch, festes Kupferjodid durch Verdampfen einer Lösung von  $\text{Cu}^{++}$  und  $\text{J}^-$  zu erhalten, immer zur Abscheidung von Jod und Kupferjodür führte. WALKER und DOVER<sup>4</sup> konnten eine Verbindung der Zusammensetzung  $\text{CuJ}_4$  herstellen, der nach FEDOTÉEFF<sup>5</sup> die Konstitutionsformel  $\text{Cu} \begin{smallmatrix} \text{J} \\ \text{J}_3 \end{smallmatrix}$  zukommt. Bis jetzt haben jedoch alle Versuche zur Darstellung von normalem Cuprijodid fehlgeschlagen.

Die Einwirkung von trockenem Methyljodiddampf auf erhitztes Kupferoxyd schien mir ein Erfolg versprechendes Verfahren zur Darstellung dieses unbeständigen Salzes zu sein. Aber die Reaktion verläuft nicht in der erhofften Richtung, wenngleich sie einige interessante Resultate ergibt.

Der Apparat bestand aus einem Destillationskolben, in dem sich sorgfältig getrocknetes Alkyljodid befand, dem einige Gramme Phosphorpentoxyd beigemischt waren. An den Kolben schlossen sich zwei U-Rohre mit Phosphorpentoxyd sowie ein weiteres U-Rohr mit trockenem Kupferoxyd, und ein Rückflusskühler, der mit einer Vorlage in Verbindung stand, deren Auslaß geschützt war durch Röhren mit Phosphorpentoxyd und Calciumchlorid. Zwischen den Destillationskolben und dem ersten Trockenrohr war ein T-Stück angebracht, durch das trockene Kohlensäure eingeleitet werden konnte. Nachdem der ganze Apparat zusammengeschmolzen war, erhitze man die verschiedenen U-Röhren auf die erforderlichen Temperaturen und pumpte den Apparat leer. Sodann füllte man ihn mit trockener

<sup>1</sup> Aus dem Manuskript ins Deutsche übertragen von I. KOPPEL-Berlin.

<sup>2</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* 17 (1884), 1666.

<sup>3</sup> *Chem. News* 59 (1889), 57.

<sup>4</sup> *Journ. chem. Soc.* 87 (1905), 1584.

<sup>5</sup> *Z. anorg. Chem.* 69 (1910), 22.



Kohlensäure, und um Sauerstoff und Feuchtigkeit vollständig auszuschließen, wiederholte man diese Operation mehrere Male.

Ein vorläufiger Versuch zeigte, daß bei  $310^{\circ}$  das Oxyd mit dem Jodiddampfe reagierte, während bei Fehlen des Oxyds keine Spur einer Zersetzung des Dampfes eintrat. Die Geschwindigkeit, mit der das Jodid destillierte, konnte leicht reguliert werden und war meistens so gewählt, daß etwa 80 g in 45 Minuten übergingen.

Wenige Versuche genügten zu zeigen, daß die Reaktion nicht den der Gleichung



entsprechenden Weg ging, sondern viel verwickelter war, und daß das auftretende feste Produkt immer aus Cuprojodid bestand. Da man nicht die geringste Spur von Jod bemerkte — was der Fall hätte sein müssen, wenn sich Cuprojodid durch Zersetzung des unbeständigen Cuprisalzes gebildet hätte —, so muß man schließen, daß Cuprojodid das primäre Produkt der Reaktion ist.

Es traten noch zahlreiche andere Produkte auf. Das Destillat gab starke Aldehydreaktion und es bildete sich auch immer eine beträchtliche Gasmenge. Diese Gase bestanden aus Sauerstoff, Kohlenoxyd, Äthylen, Methan und seinen Homologen. Bei Anwendung von Methyljodid waren die ersten drei Gase bis zu etwa 3% vorhanden, während die Methanreihe einen beträchtlichen Teil der Gesamtmenge ausmachte; benutzte man Äthyljodid an Stelle von Methyljodid, so fand eine erhebliche Änderung im Verhältnis der gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffe statt, so daß der Gehalt an Äthylen auf etwa 50% stieg, während die Menge der Grenzkohlenwasserstoffe in gleichem Maße sank.

*Neu Zealand, Canterbury College, Christchurch.*

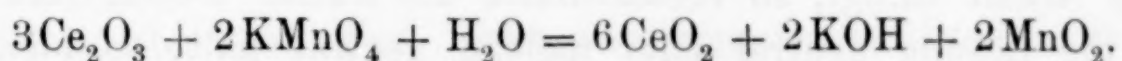
Bei der Redaktion eingegangen am 11. Mai 1911.

## Über die Abscheidung des Cers durch Kaliumpermanganat.

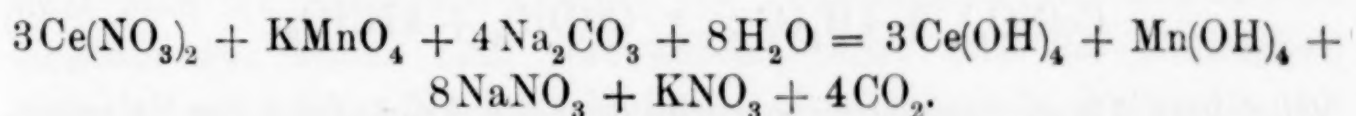
Von

EDWIN J. ROBERTS.<sup>1</sup>

Eine der nützlichsten Methoden für die Trennung des Cers von den anderen Metallen der seltenen Erden, die es begleiten, beruht auf seiner Oxydation durch Kaliumpermanganat nach der Gleichung:



Diese Reaktion findet statt in einer Ceronitratlösung, falls ein Neutralisationsmittel vorhanden ist, um die freigemachte Salpetersäure aufzunehmen. STOLBA<sup>2</sup> benutzte 1878 für diesen Zweck Zinkoxyd, und andere Chemiker<sup>3</sup> haben dies Verfahren seitdem angewendet. DROSSBACH,<sup>4</sup> BÖHM,<sup>5</sup> MUTHMANN und WEISS,<sup>6</sup> MEYER<sup>7</sup> u. a. haben Alkalihydroxyde an Stelle von Zinkoxyd benutzt. Neuerdings untersuchten MEYER und SCHWEITZER<sup>8</sup> dies Verfahren unter Anwendung von Natriumkarbonat. Sie geben folgende Gleichung an:



Für die Fällung kommen zwei verschiedene Lösungen zur Anwendung; die eine für die vollständige Entfernung des Cers enthält ein Molekel Permanganat auf etwa fünf Molekel Natriumkarbonat; die andere, für die Reinigung des Cers, enthält ein Molekel Permanganat auf weniger als drei Molekel Natriumkarbonat. Aus der angeführten Gleichung ergibt sich klar, daß im ersten Falle durch

<sup>1</sup> Aus dem Amer. Journ. Sci. (Sill.) ins Deutsche übertragen von I. KOPPEL-Berlin.

<sup>2</sup> Jahresber. 1878, 1059.

<sup>3</sup> MUTHMANN und RÖLIG, Ber. deutsch. chem. Ges. 31, 1718. — JAMES, Journ. Amer. Chem. Soc. 30, 982.

<sup>4</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 29, 2452.

<sup>5</sup> Z. angew. Chem. 1903, 1129.

<sup>6</sup> Ann. Chem. 331, 9.

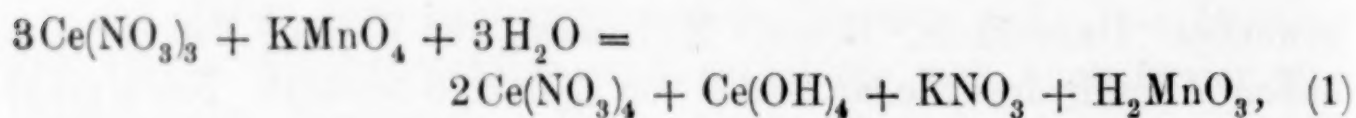
<sup>7</sup> Z. anorg. Chem. 37, 378.

<sup>8</sup> Z. anorg. Chem. 54, 104.

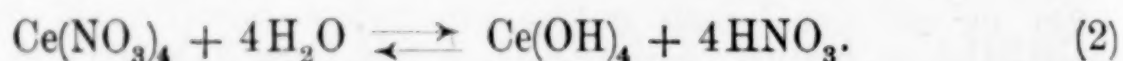


das überschüssige Alkali mit dem Cer große Mengen andere Erden ausgefällt werden, während im zweiten Fall beim Ende des Vorgangs Salpetersäure im Überschuss vorhanden ist, so daß große Mengen Cer in Lösung bleiben. In der vorliegenden Untersuchung sollte dies Verfahren sorgfältiger geprüft werden, um möglicherweise zu einer schärferen Trennung des Cers zu gelangen.

Wenn wenig Kaliumpermanganatlösung zu einer heißen neutralen Ceronitratlösung hinzugefügt wird, so verschwindet die rote Farbe sogleich und es tritt ein brauner Niederschlag auf. Führt man mit dem Zusatz des Permanganats fort, so verbleicht die Farbe immer langsamer, die Flüssigkeit wird deutlich sauer gegen Lackmus und schließlich bleibt die rote Farbe unverändert. Wenn man nun ein wenig Alkali zufügt, so verschwindet die Farbe wieder, und wenn man die Lösung neutral oder nahezu neutral hält, so bleibt die rote Farbe erst dann dauernd bestehen, wenn alles Cer ausgefällt ist. Die Wirkung scheint folgendermaßen zu sein: Das Ceronitrat wird vom Permanganat wahrscheinlich nach der folgenden Gleichung oxydiert:



das gebildete Cerinitrathydrolysiert sich dann nach folgender Gleichung:



Wird kein Alkali zugesetzt, so verhindert die Anhäufung der Salpetersäure in der Flüssigkeit den weiteren Fortschritt der Hydrolyse, indem die Reaktion nach Gleichung (2) und ebenso die Reaktion nach (1) umgekehrt wird; denn wenn man ein wenig von dem aus Cerhydroxyd und Mangandioxyd bestehenden Niederschlag nach dem Auswaschen in der Wärme mit verdünnter Salpetersäure behandelt, so tritt die Permanganatfarbe auf. Der Zusatz von Alkali bei diesem Punkt entfernt natürlich nur die freie Säure und ermöglicht den vollständigen Ablauf der Reaktion. Die Tatsache, daß die Oxydation und Fällung selbst in Gegenwart merklicher Mengen freier Salpetersäure stattfinden, ermöglichen eine bessere Trennung, als sonst erfolgen könnte, denn wenn man die Flüssigkeit vollkommen neutral hält, werden die geringen Mengen dreiwertiger Erden, die lokal durch die alkalische Fällungsflüssigkeit ausgefällt werden, nicht wieder aufgelöst werden, während sie beim Rühren wieder in Lösung gehen, wenn die Flüssigkeit während der ganzen

Operation deutlich sauer ist. Diese Überlegungen ergeben die theoretischen Grundlagen des Verfahrens. Für die Wahl des Neutralisationsmittels ist es natürlich wünschenswert, keine Metallverbindung zu verwenden, die von Oxalsäure gefällt wird oder sich nicht leicht von den seltenen Erden trennen läßt, wie z. B. Zinkoxyd oder Calciumkarbonat. Magnesiumoxyd wurde versucht, aber es liefert nicht so gute Resultate wie Alkalikarbonat und ist nicht so leicht zu dosieren. Natriumkarbonat scheint das einfachste und zweckmäßigste Neutralisationsmittel für diese Reaktion zu sein.

Die für die Fällung benutzte Lösung wird hergestellt durch Auflösen von 158.03 g Kaliumpermanganat (ein Molekel) und 424.00 g trockenem Natriumkarbonat (vier Molekel) in einer passenden Wassermenge. Die Lösung muß in Flaschen mit Glasstopfen aufgehoben werden und darf nicht mit organischen Stoffen in Berührung kommen. Lösungen von reinem Permanganat und von reinem Natriumkarbonat von geeigneter Stärke sind gleichfalls erforderlich. Das Verfahren wird folgendermaßen ausgeführt: Die Lösung der seltenen Erden, die nur Nitrate enthalten darf, wird in einer großen Porzellanschale zum Sieden erhitzt und wenn sie nicht bereits neutral ist, so neutralisiert man sie mit Natriumkarbonatlösung. Sodann fügt man die Lösung von Permanganat in kleinen Mengen hinzu, bis die Rotfärbung gerade stehen bleibt, und hierauf setzt man die gemischte Lösung von Permanganat und Alkali sehr langsam zu, wobei man fortwährend rührt und die Flüssigkeit dauernd nahe beim Siedepunkt hält. Eine schwache Permanganatfarbe zeigt sich fortwährend in der Flüssigkeit, und wenn einmal diese Farbe ganz verschwinden sollte, so wird ein wenig von der reinen Permanganatlösung zugesetzt. Dies ist wichtig, da die dauernde Azidität der Flüssigkeit hierdurch gesichert wird. Wenn das Cer fast vollständig ausgefällt ist, so verblasst die Farbe langsamer nach jedem Zusatz des Fällungsmittels und das Aufschäumen wird weniger merklich. Die Azidität der Flüssigkeit muß nunmehr von Zeit zu Zeit geprüft werden, was mit Lackmuspapier geschehen kann, wenn nur ein geringer Überschuß von Permanganat vorhanden ist. Geringe Mengen des Lösungsgemisches oder von Natriumkarbonat wurden hinzugefügt, bis die Flüssigkeit nahezu neutral gegen Lackmus ist und doch noch eine schwache Permanganatfarbe zeigt. Das Ganze wird etwa 10 Minuten erhitzt, umgerührt und heiß filtriert. Der Niederschlag wird mit siedendem Wasser gewaschen, bis die Waschwässer mit Ammoniak



keine Fällung mehr geben. Wenn die Flüssigkeit am Ende der Fällung schwach sauer ist, so enthält das Filtrat gewöhnlich eine Spur von Cer, das mit Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd eine gelbe Färbung liefert, während aus dem Niederschlag ein Cerchloridpräparat zu erhalten ist, das in sehr konzentrierter Lösung bei 15 cm Schichtdicke kein Absorptionsband erkennen läßt. Die Gegenwart von etwas Cer im Filtrat ist gewöhnlich nicht schädlich, wenn die Erden aus dem letzteren fraktioniert kristallisiert werden sollen.

Um die vollständige Fällung des Cers zu sichern, muß die Flüssigkeit am Ende der Fällung durchaus neutral gemacht werden; dann erhält man ein Filtrat, das mit Wasserstoffsuperoxyd nicht mehr die Reaktion auf Cer liefert. Vor der Prüfung entfernt man das überschüssige Permanganat aus dem Filtrat durch Kochen mit wenigen Tropfen Alkohol. Nach dem Filtrieren werden die anderen Erden durch Oxalsäure gefällt. Den Niederschlag von Cer und Manganhydroxyd löst man in starker Salzsäure, verdünnt die Lösung und fällt mit Oxalsäure; das Ceroxalat wird wieder in Nitrat verwandelt. Bei Wiederholung dieses Verfahrens erhält man ein reines Cerpräparat, welches ein Oxyd von der charakteristischen schwach gelben Farbe liefert. Das Verfahren wurde sorgfältig an verschiedenen Materialproben geprüft. Ein Gemisch mit 35—40% Praseodym und Neodym lieferte in zwei Operationen reines Cer.

Es wurden auch Versuche gemacht, den ersten Niederschlag von Cer und Mangan mit verdünnter Salpetersäure auszuziehen, um die letzten Spuren von Praseodym und Neodym zu entfernen, ohne eine zweite Permanganatbehandlung anzuwenden. Der in der gewöhnlichen Weise erhaltene Niederschlag wurde sorgfältig auf dem Filter gewaschen, dann in eine große Schale gebracht und mit viel Wasser beinahe bis zum Sieden erhitzt. Sodann setzte man sorgfältig Salpetersäure zu, bis die Flüssigkeit Permanganatfärbung zu zeigen begann. Man erhitzte das Ganze etwa 15 Minuten, filtrierte den Niederschlag ab und wusch ihn aus. Dies Cerpräparat lieferte nach Entfernung des Mangans ein schwach rötliches Oxyd, welches zeigte, daß Neodym und Praseodym aus dem ersten Niederschlag durch Ausziehen mit verdünnter Salpetersäure nicht vollständig entfernt worden waren.

*New Haven, U. S. A., The Kent Chemical Laboratory of Yale University.*

Bei der Redaktion eingegangen am 5. April 1911.

## Die Einwirkung von Ammoniak auf Merkuronitrat.

Von

HARIDAS SAHA und KUMUD NATH CHOUDHURI.<sup>1</sup>

Nach der Untersuchung über die Einwirkung von Ammoniak auf Merkurochlorid<sup>2</sup> begannen wir die Reaktion zwischen Ammoniak und Merkuronitrat zu untersuchen. Wir fanden wie in dem früheren Falle, daß bei Behandlung von Merkuronitrat mit starkem Ammoniak (spez. Gew. 0.895) das ammoniakalische Filtrat beim Verdünnen mit Wasser einen weissen und mit Schwefelwasserstoff einen schwarzen Niederschlag liefert, woraus hervorgeht, daß ein Teil der Quecksilberverbindung in dem ammoniakalischen Filtrat vorhanden ist. Es wurde auch beobachtet, daß in dem Glase, in welchem die Reaktion stattfand, feine Kügelchen von Quecksilber zurückblieben, die sich zu sehr grossen Kugeln vereinigten, wenn das Glas eine Zeitlang im Dampfbade erwärmt wurde. Dies beweist direkt und sehr bündig, daß die schwarze Substanz aus Merkurosälen und Ammoniak freies Quecksilber enthält. Bisher ist die Gegenwart von freiem Quecksilber indirekt durch Goldchlorid oder metallisches Gold bewiesen worden.

Das Quecksilber im ammoniakalischen Filtrat von Merkuronitrat wurde bestimmt, wobei man die Hälfte des im Merkuronitrat vorhandenen Quecksilbers fand. Bei einem Versuch enthielt das ammoniakalische Filtrat 36.8% Quecksilber vom Gewicht des angewandten Merkuronitrats, während in diesem theoretisch 71.42% vorhanden sind. Der geringe Unterschied war darauf zurückzuführen, daß die benutzte Probe von Merkuronitrat etwas Merkuridnitrat enthielt, obwohl das reinste Präparat von MERCK verwendet wurde. Dies ergab sich daraus, daß in dem Filtrat, das man bei Behandlung einer Probe mit Kochsalzlösung erhielt, Schwefelwasserstoff einen schwarzen Niederschlag lieferte. Das Merkuroquecksilber der Probe bestimmte man als  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , und zwar fand man 69.39% anstatt des theoretischen Wertes 71.42%. Es ist hier zu

<sup>1</sup> Aus dem Manuskript ins Deutsche übertragen von I. KOPPEL-Berlin.

<sup>2</sup> Z. anorg. Chem. 67 (1910), 357.



erwähnen, daß der weiße Niederschlag von Merkurinitrat und Ammoniak in starkem Ammoniak löslich ist. Diese Tatsache, sowie die in der früheren Mitteilung erwähnte zeigt deutlich, daß BARFOED<sup>1</sup> nicht berechtigt war, die Ansicht zu vertreten, daß die schwarze Substanz aus Merkurosalzen und Ammoniak nur die Hälfte des Quecksilbers im freien Zustand enthalte. Hier sowohl wie beim Merkurochlorid hängt die Menge des freien Quecksilbers in der schwarzen Substanz von der Konzentration des benutzten Ammoniaks und von der Art des Auswaschens ab; und in diesem besonderen Falle beim Merkurinitrat besteht der schwarze Niederschlag dieses Salzes mit überschüssigem Ammoniak vollständig aus freiem Quecksilber.

Das Filtrat von Merkurinitrat und überschüssigem Ammoniak wurde im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure eingedampft, wobei man ein weißes, nicht kristallisiertes Pulver erhielt. Man wusch es sorgfältig mit destilliertem Wasser und trocknete es über Calciumchlorid. Dies trockene Pulver erhitzte man dann im Dampfbad, wobei es aber keinen Gewichtsverlust erlitt. Beim Erhitzen im trockenen Reagenzglas zersetzte es sich plötzlich explosionsartig unter Entwicklung von roten nitrosen Dämpfen und Ammoniak; ein gelber Rückstand hinterblieb. Etwas Quecksilbersublimat wurde gleichfalls erhalten. Dies weiße Pulver scheint eine sehr stabile Verbindung zu sein, denn sie unterliegt nur sehr geringer Zersetzung bei mehrtägigem Kochen mit starker Kalilauge. Eine sorgfältige quantitative Analyse zeigte die folgende prozentische Zusammensetzung dieses weißen Pulvers.

	1.	2.
Hg	78.31 %	78.09 %
N	5.82	5.75
H	0.63	0.555
O (durch Differenz)	15.24	15.61
(NO <sub>3</sub> )	11.82	12.28

Diese Zahlen entsprechen der empirischen Formel  $N_2Hg_2H_4O_8$ , aus der sich die folgenden theoretischen Werte berechnen:

$$\begin{aligned}
 \text{Hg} &= 78.12\% \\
 \text{N} &= 5.46\% \\
 \text{H} &= 0.78\% \\
 \text{O} &= 15.62\% \\
 (\text{NO}_3) &= 12.19\%
 \end{aligned}$$

<sup>1</sup> Journ. Chem. Soc., Abstr. 1889.

C. BARFOED, der zuerst die Einwirkung von Ammoniak auf Merkurosalze untersuchte, gab dem schwarzen Niederschlag aus Merkuronitrat und Ammoniak die Formel  $3\text{Hg} + 2(\text{NH}_2\text{HgNO}_3) \cdot \text{HgO}$ ;<sup>1</sup> für den zweiten Bestandteil dieses Gemisches berechnen sich die folgenden theoretischen Werte:

$$\begin{aligned}\text{Hg} &= 77.72\% \\ \text{N} &= 7.24 \, ,, \\ \text{H} &= 0.51 \, ,, \\ \text{O} &= 14.57 \, ,, \\ (\text{NO}_3) &= 16.06 \, ,,\end{aligned}$$

Die Mengen von Stickstoff,  $\text{NO}_3$  und Sauerstoff in dem zweiten Bestandteil dieses schwarzen Niederschlages — nach der Auffassung von BARFOED — sind ganz anders als in dem weissen Stoff, den wir aus dem gleichen schwarzen Niederschlag durch starkes Ammoniak isolieren konnten. Es ist zu bemerken, daß BARFOED, wenngleich er dem schwarzen Niederschlag die angegebene Zusammensetzung erteilte, doch den zweiten Bestandteil dieses Gemisches in reinem Zustand nicht isoliert zu haben scheint. Wir sind deswegen der Meinung, daß er nicht ganz berechtigt war zu behaupten, daß der zweite Bestandteil dieses schwarzen Niederschlages aus Merkuronitrat  $2(\text{NH}_2\text{Hg} \cdot \text{NO}_3)\text{HgO}$  wäre.

#### Experimentelles.

Die verschiedenen Bestandteile des weissen Pulvers aus dem ammoniakalischen Filtrat von Merkuronitrat und Ammoniak wurden folgendermassen bestimmt: Quecksilber bestimmte man als  $\text{HgS}$  in kalter salzsaurer Lösung;  $\text{NO}_3$  durch Oxydation einer gegebenen Menge von reinem Eisendraht in Salzsäure und Zurücktitrieren des überschüssigen Ferroeisens mit  $\frac{1}{10}$ -norm. Kaliumbichromatlösung; den Gesamtstickstoff ermittelte man nach DUMAS und den Wasserstoff durch Verbrennung in einem Sauerstoffstrom, worauf man besondere Sorgfalt darauf verwendete, daß in das Chlorcalciumrohr kein Quecksilber hineinkam.

I. Vers.	(1)	0.2154 g Substanz gaben	0.1957 g $\text{HgS}$ .
	(2)	0.1766 g „ „	0.16 g $\text{HgS}$ .
II. „	(1)	0.2212 g „ „	11.8 ccm feuchten Stickstoff bei 26° u. 748 mm.
	(2)	0.1892 g „ „	10 ccm feuchten Stickstoff bei 26° u. 746 mm.

<sup>1</sup> *Journ. Chem. Soc., Abstr.* 1889; *Journ. prakt. Chem.* [2] 39 201.



III. Versuch	(1)	0.4749 g	Substanz	gaben	0.0272 g	Wasser.
	(2)	0.4864 g	"	"	0.0246 g	"
IV.	(1)	0.2866 g	"	"	oxydierten	0.092 g Ferroeisen.
	(2)	0.2736 g	"	"	"	0.0914 g "

### Schlussfolgerungen.

Die beschriebene Untersuchung zeigt, dass die schwarze Substanz aus Mercuronitrat und Ammoniakflüssigkeit ein Gemisch von metallischem Quecksilber und einer weissen Substanz der empirischen Formel  $N_2Hg_2H_4O_5$  ist und dass demnach die Formel  $2(NH_2Hg.NO_3)HgO$ , die BAREOED dem zweiten Bestandteil des schwarzen Niederschlages beigelegt hat, nicht richtig ist. Überdies kann der schwarze Niederschlag nicht immer die Hälfte seines Quecksilbers in freiem Zustand enthalten, wie derselbe Forscher annimmt, da diese zweite Komponente in starkem Ammoniak reichlich löslich ist.

*Eastern Bengal und Assam, Indien, Chemical Laboratory, Dacca College.*

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Mai 1911.

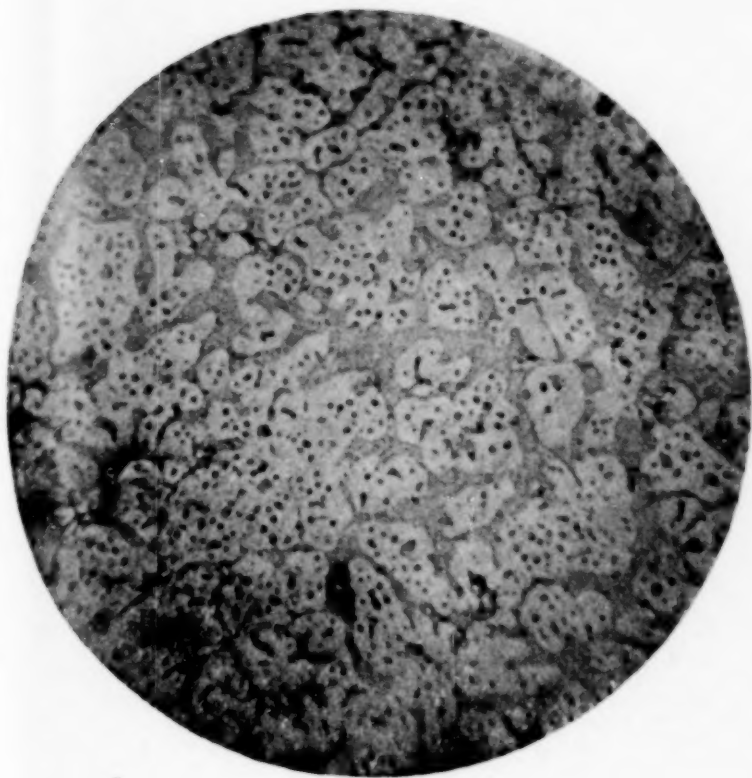


Fig. 1.

19,5% Ag + 80,5% Cd  
abgeschr. bei 480°,  
geätzt mit verdünnter HCl  
55fache Vergrößerung

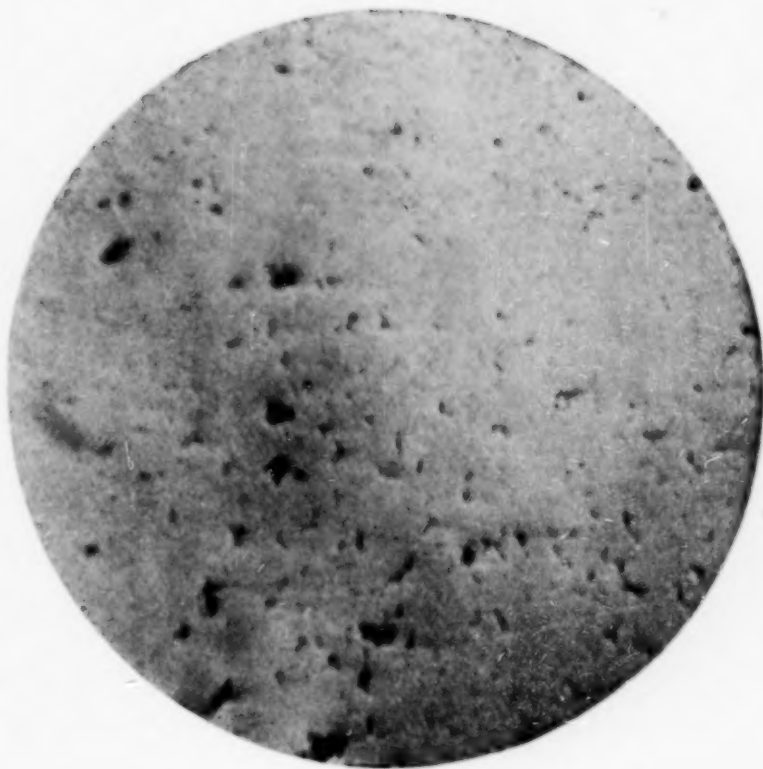


Fig. 2.

19,35% Ag + 80,65% Cd  
langsam abgekühlt,  
geätzt mit verdünnter HCl  
55fache Vergrößerung

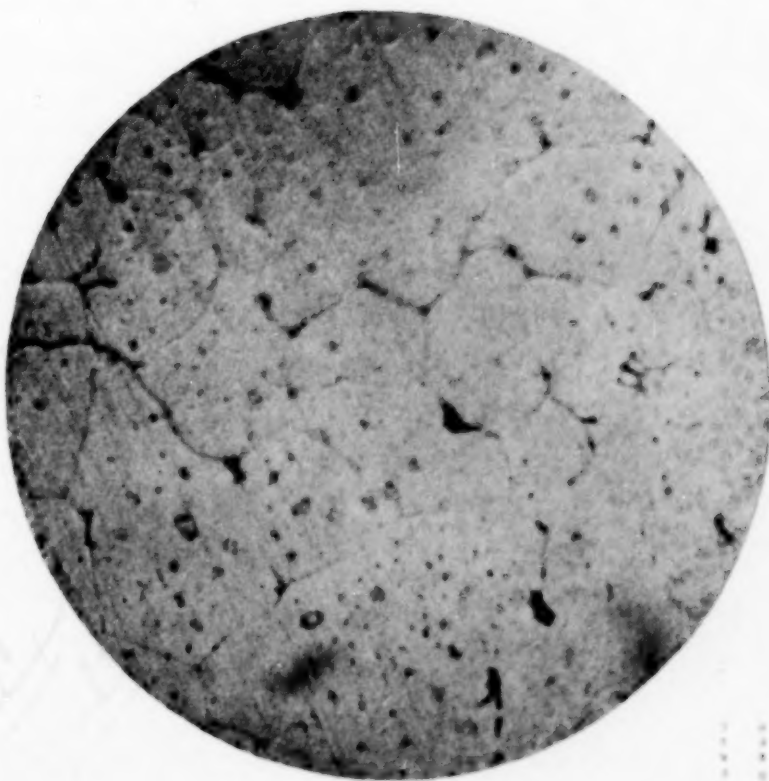


Fig. 3.

24,5% Ag + 75,5% Cd  
abgeschr. bei 560°,  
geätzt mit verdünnter HCl  
55fache Vergrößerung

Voss





# Ernst Maaß †

Durch den Tod des bisherigen Inhabers der Firma Leopold Voss, Herrn Ernst Maaß, verliert unsere Zeitschrift die Person ihres bisherigen Verlegers und geschäftlichen Leiters. Herr Ernst Maaß übernahm zu einer Zeit, als die Aussichten für eine kräftige Entwicklung einer Zeitschrift für anorganische Chemie nur sehr geringe waren, unter der wissenschaftlichen Leitung von GERHARD KRÜSS die Begründung einer solchen. Über die ersten Jahre hat er dem jungen Unternehmen mit kaufmännischem Weitblick und nicht ohne Opfer hinüber geholfen. In den Jahren der Weiterentwicklung und Erstarkung hat Herr Ernst Maaß der Schriftleitung stets als ein verständnisvoller Verleger zur Seite gestanden. Diesen Verdiensten sei hierdurch ein dauernder Ausdruck verliehen.

G. TAMMANN.    RICHARD LORENZ.



7 Dec 1973

## Die Gesetze der Mineralassoziation vom Standpunkt der Phasenregel.<sup>1</sup>

Von

V. M. GOLDSCHMIDT.

In der Natur findet man relativ selten eine Mineralspezies allein vorkommend. Bei den Prozessen der Mineralbildung entstehen gewöhnlich mehrere Mineralien gleichzeitig, die einen oder mehrere Bestandteile gemeinsam enthalten (Beispiele: Mineralien der Salzlagerstätten, der sulfidischen Erzgänge, der Silikatgesteine).

Seit den Anfangszeiten einer wissenschaftlichen Mineralogie ist ein ungeheures Beobachtungsmaterial über das Zusammenvorkommen verschiedener Mineralien gesammelt worden. Einen besonders wertvollen Zuwachs erhielt dieses Tatsachenmaterial von seiten der Petrographen, die bei der mikroskopischen Erforschung der Gesteine eine Fülle von Mineralkombinationen nachwiesen.

Sehr wesentliche Beiträge zur Kenntnis der Mineralassoziation erhielt man durch synthetische Untersuchungen, welche direkt zeigten, wie sich mehrere Mineralien nebeneinander bilden können.

Bei der theoretischen Behandlung der Mineralassoziation ging man von den Gesetzen der Mineralbildung aus. Diese Gesetze wurden bis jetzt an zwei besonders geeigneten Fällen studiert, erstens an der Kristallisation aus isotherm eingengten wässerigen Lösungen, zweitens an der Kristallisation durch Abkühlung homogener Schmelzmassen.

Man erhielt dadurch die Bildungs- und Assoziationsgesetze zweier verschiedener Mineralgruppen, der Salzmineralien, die wir VAN'T HOFF verdanken, und derjenigen Silikate, die aus Schmelzflüssen kristallisieren, wie besonders J. H. L. VOGT gezeigt hat.

Damit war aber nur ein verhältnismäßig kleiner Bruchteil der in der Natur vorkommenden Mineralkombinationen der theoretischen Behandlung erschlossen. Die Mineralien der Erzgänge und vor allem die mannigfaltigen Mineralkombinationen in kristallinen Schiefern

<sup>1</sup> Nach einem Vortrag des Verfassers gehalten in Kristiania am 24. April 1911.



und Kontaktgesteinen liefs sich weder analog den Salzmineralien noch analog den Silikaten normaler Schmelzflüsse betrachten.

Man hatte auf diesem Gebiet nur zahlreiche empirische Beobachtungen, aber weder für Zahl noch Art der nebeneinander vorkommenden Mineralien hatte man allgemeine Gesetze nachweisen können.

Die Hauptschwierigkeit lag darin, dafs man in diesen Fällen nicht von einem homogenen flüssigen oder gasförmigen System ausgehen konnte, welches die resultierenden Mineralien lieferte; auch über Temperatur- und Druckbedingungen während der Kristallisation war man nur sehr unvollkommen unterrichtet.

Wir können also nicht vom Anfangszustand des Systems ausgehen und dessen Veränderungen unter Variation von Druck und Temperatur betrachten, derart wie es sich bei den wässerigen Lösungen der Salzmineralien und bei den homogenen Silikatschmelzflüssen ausführen läfst.

Wir kennen dagegen den Endzustand des Systems, indem die mineralogische oder petrographische Untersuchung uns direkt zeigt, welche Mineralien nebeneinander entstanden sind. Wir können jedenfalls ohne weiteres voraussetzen, dafs sich bei der Kristallisation ein Gleichgewichtszustand zwischen den Mineralien als Bodenkörpern und ihrer gesättigten Lösung einstellt. Ob die „gesättigte Lösung“ eine wässrige Lösung ist, ein Schmelzfluß oder nur ein gesättigter Dampf, ist dabei belanglos.

Das Gleichgewicht ist eindeutig bestimmt durch die Gesamtzusammensetzung des Systems, dessen Energieinhalt und die jeweiligen Gröfsen von Druck und Temperatur, es entspricht einem Zustand mit maximaler Entropie.

Wir haben hier also einen Fall von heterogenem Gleichgewicht, in dem jede der auskristallisierten Mineralspezies einer Phase entspricht, ebenso die gemeinsame gesättigte Lösung.

Im heterogenen Gleichgewicht ist aber die Anzahl der koexistierenden Phasen eine beschränkte, wie GIBBS' Phasenregel lehrt.

Für die Gesetze der Mineralbildung empfiehlt es sich, die Phasenregel nicht in ihrer allgemeinsten Fassung anzuwenden, sondern in einer spezialisierten Form, die sich am nächsten an VAN'T HOFFS „kondensierte Systeme“ anschliesst. Diese mineralogische Phasenregel<sup>1</sup> hat folgenden Wortlaut:

<sup>1</sup> Die mineralogische Phasenregel wurde von mir in dieser Form zuerst in „Die Kontaktmetamorphose im Kristianiagebiet“, S. 123, (Videnskapssels-

„Die maximale Anzahl  $n$  der festen Mineralien, die gleichzeitig nebeneinander stabil existieren können, ist gleich der Anzahl  $n$  der Einzelkomponenten, die in den Mineralien enthalten sind.

Dies gilt für einen willkürlichen Druck und eine willkürliche Temperatur. Bei willkürlichem Druck und einer bestimmten singulären Temperatur (der Umwandlungstemperatur) können  $n + 1$  Mineralien koexistieren, bei einer willkürlichen Temperatur und einem bestimmten singulären Druck (dem Umwandlungsdruck) ebenfalls.

Die Anzahl  $n$  der Komponenten kann meistens auf verschiedene Art gewählt werden, der richtige Wert ist der minimale, der uns die Anzahl unabhängig Variabler angibt, welche die Gesamtzusammensetzung der Mineralien ausdrücken.

Stabil ist eine Mineralkombination bei gegebenem Druck und Temperatur, wenn bei Gegenwart einer gemeinsamen gesättigten Lösung keine Umsetzung zwischen den einzelnen Mineralien stattfindet.

Im folgenden werde ich die Anwendung der mineralogischen Phasenregel an einigen Beispielen erläutern, und zwar zunächst an dem einfachsten Fall, daß

$$n = 1.$$

Ein Beispiel für die Anwendung der Regel auf Systeme mit  $n = 1$  ist gegeben, wenn derselbe Stoff in mehreren festen Modifikationen auftreten kann. Ein solcher polymorpher Körper ist Kieselsäure. Bei einer willkürlichen Temperatur und einem willkürlichen Druck kann nur je eine Modifikation mit ihrer gesättigten Lösung im Gleichgewicht sein, die Existenzgebiete sind folgende: unter  $570^{\circ}$   $\alpha$ -Quarz, von  $570$ — $800^{\circ}$   $\beta$ -Quarz, von  $800$ — $1620^{\circ}$  Cristobalit (oder Tridymit). Nur an den singulären Umwandlungspunkten können je zwei Modifikationen nebeneinander stabil existieren. Hier ist die Lage der Umwandlungspunkte für Atmosphärendruck angegeben; mit variierendem Druck wechselt die Lage der Umwandlungspunkte<sup>1</sup> derart, daß das Existenzgebiet der relativ schweren Modifikation mit steigendem Druck zunimmt.

kapets Skrifter, Math. Naturv. Kl. 1911, No. 1). veröffentlicht. Dort zeigte ich die Anwendung der Phasenregel besonders auf die Gleichgewichtszustände zwischen Kontaktmineralien.

<sup>1</sup> Vgl. meine oben zitierte Arbeit, S. 112. In der Abhandlung von WRIGHT und LARSEN, *Z. anorg. Chem.* 68 (1910), 333 ist der Einfluß des Drucks wohl unterschätzt worden.



Wird der Reaktionsverlauf durch plötzliche Abkühlung unterbrochen, so kann man Systeme mit mehr als einer festen Kieselsäuremodifikation auch außerhalb der Umwandlungspunkte erhalten, dies sind aber keine stabilen Systeme.

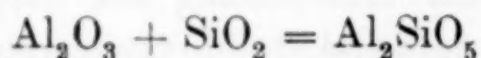
Ein anderer Fall sind die beiden Modifikationen des Calciummetasilikats.

Ein Spezialfall ist der, daß die Lösung, mit der das Mineral koexistiert, keine anderen Bestandteile enthält, als das Mineral selbst, dann haben wir den Fall einer homogenen Substanz, die aus ihrer eigenen Schmelze kristallisiert. Ein solches System wird bei willkürlichem Druck nur bei einer singulären Temperatur (dem Schmelzpunkt) stabil sein. Dieser Schmelzpunkt ist die obere Grenze für das Existenzgebiet des festen Minerals (bei gegebenem, willkürlichem Druck).

$$n = 2.$$

Als Beispiel mögen wir das System  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  wählen. Die möglichen Mineralien sind Korund, Kieselsäure (in verschiedenen Modifikationen) und  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  (in verschiedenen Modifikationen). Von den möglichen Mineralien können (bei willkürlichem Druck und willkürlicher Temperatur) je zwei nebeneinander stabil existieren.

In der folgenden Gleichung:



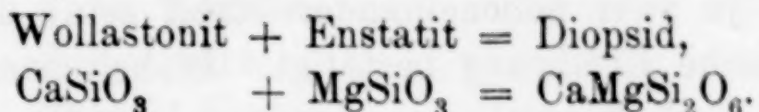
liegt der Umwandlungspunkt der Doppelverbindung höchstwahrscheinlich über dem Schmelzpunkt des Tonerdesilikats, denn man hat noch niemals die Kombination Kieselsäure, Korund verifiziert gefunden. Als mögliche Kombinationen hätten wir demnach:

Tonerdesilikat — Kieselsäure und  
Tonerdesilikat — Korund.

Wäre der Umwandlungspunkt realisierbar, so könnten bei dessen Temperatur Tonerdesilikat und die beiden Einzelverbindungen nebeneinander existieren. Über die Verschiebung des Umwandlungspunktes durch Druck gilt das oben Gesagte.

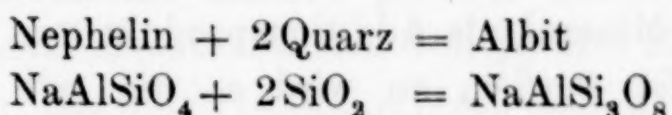
Die hier dargestellten Beziehungen werden durch die Untersuchung natürlicher Mineralkombinationen bestätigt; man findet sowohl Kieselsäure (in je einer der verschiedenen Modifikationen) neben Tonerdesilikat (in je einer der verschiedenen Modifikationen) als auch Korund neben Tonerdesilikat (in je einer der verschiedenen Modifikationen).

Ein ganz ähnliches Beispiel ist der folgende Fall:



Man findet in der Natur oft Wollastonit neben Diopsid und Enstatit neben Diopsid, auch hier liegt der Umwandlungspunkt über dem Schmelzpunkt der Doppelverbindung, derart, daß die Kombination aller drei Mineralien oder die Kombination Wollastonit—Enstatit niemals angetroffen ist.

Ein weiteres System mit  $n = 2$  bilden Nephelin und Kieselsäure. Entsprechend der Gleichung:



können nur bei der Temperatur des Umwandlungspunktes alle drei Mineralien nebeneinander stabil vorkommen. Nun liegt dieser Umwandlungspunkt über dem Schmelzpunkt des Albits,<sup>1</sup> daher findet man in keinem Gestein die Kombination Nephelin—Quarz, wie es den Mineralogen schon lange bekannt ist. Dagegen sind die Kombinationen Nephelin—Albit und Albit—Quarz ganz gewöhnlich.

Die Auffassung des Albits als Additionsprodukt von Nephelin und Quarz ist natürlich keineswegs im Sinne einer bestimmten Strukturformel zu interpretieren, sie sagt nur, daß die quantitative Zusammensetzung des Albits durch Addition von Nephelin und Quarz erhalten werden kann.

Auch für  $n = 2$  kann der Spezialfall eintreten, daß die gesättigte Lösung, aus der die Mineralien kristallisieren, keine anderen Stoffe enthält, als diese Mineralien selbst. Dann können zwei Mineralien (bei einem willkürlichen Druck) nur bei einer bestimmten Temperatur mit dieser Lösung im Gleichgewicht sein, diese Temperatur ist der binäre eutektische Punkt, er muß tiefer liegen als der Schmelzpunkt jedes der beiden Mineralien (vgl. oben).

Ein etwas komplizierterer Fall, als die oben behandelten, liegt vor, wenn zwei Komponenten in verschiedenen Mengenverhältnissen zu Doppelverbindungen zusammentreten können. Auch in diesem Fall können nur je zwei Mineralien nebeneinander stabil sein (bei willkürlichem Druck und Temperatur).

Ein Beispiel bieten die Silber-Antimonsulfosalze. Außer den beiden Einzelverbindungen Silberglanz und Antimonglanz haben wir

<sup>1</sup> Albit schmilzt, ohne sich vorher zu zersetzen.



fünf verschiedene stöchiometrische Verbindungen. Von diesen Mineralien können je zwei nebeneinander stabil sein, dies wird durch die mineralogische Erfahrung bestätigt. In seltenen Fällen treffen wir allerdings drei Mineralien nebeneinander, die Altersfolge der Mineralien scheint in allen diesen Fällen darauf zu deuten, daß ein in Umwandlung begriffenes System noch vor Erreichung des Gleichgewichtes durch Abkühlung fixiert worden ist.

Im allgemeinen können wir also bei  $n = 2$  nur zwei Mineralien erwarten, da ja die Wahrscheinlichkeit nur gering ist, daß während der Kristallisation gerade die Temperatur des Umwandlungspunktes herrschte. Wir kommen somit zu dem Satz:

Kann ein Mineral als Additionsprodukt von zwei anderen Mineralien aufgefaßt werden, so wird es nur mit je einem der zwei Einzelminerale stabil zusammen vorkommen können.

$$n = 3.$$

Als Beispiel für ein solches System können wir die Mineralien wählen, die aus  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$  und  $\text{TiO}_2$  bestehen. In der Natur finden wir folgende Mineralien aus diesen Stoffen:

$\text{SiO}_2$  ( $\alpha$ -Quarz,  $\beta$ -Quarz usw.),  
 $\text{TiO}_2$  (Rutil, Anatas, Brookit),  
 $\text{CaSiO}_3$  (Wollastonit),  
 $\text{CaTiO}_3$  ( $\alpha$ -Perowskit,  $\beta$ -Perowskit),  
 $\text{CaTiSiO}_5$  (Titanit).

Der Umwandlungspunkt, bei dem die ternäre Verbindung zerfällt, liegt erfahrungsgemäß sehr hoch, vielleicht über dem Schmelzpunkt; daher finden wir in der Natur niemals die Kombinationen Kieselsäure—Perowskit und Titansäure—Wollastonit. Als Beispiel einer stabilen Kombination je dreier Mineralien möge Titanit—Wollastonit—Quarz erwähnt werden, eine Kombination, die in Kalksilikathornfelsen nicht selten ist.

Kombinationen mit mehr als drei Mineralien sind in diesem System nur an den Umwandlungspunkten stabil.

Ein für die Petrographie sehr wichtiges System mit  $n = 3$  ist  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Die Anzahl der möglichen Mineralien ist hier gleich zehn, wenn man von polymorphen Modifikationen derselben Substanz absieht. Die einzelnen Verbindungen sind folgende:

$\text{MgO}$  Periklas,  
 $\text{Al}_2\text{O}_3$  Korund,  
 $\text{SiO}_2$  Quarz,  
 $\text{MgSiO}_3$  Enstatit,  
 $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  Forsterit,  
 $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  Andalusit,  
 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  Spinell,  
 $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$  Cordierit,  
 $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  Magnesiatonerdegranat,  
 $\text{Mg}_5\text{Al}_{12}\text{Si}_2\text{O}_{27}$  Sapphirin.

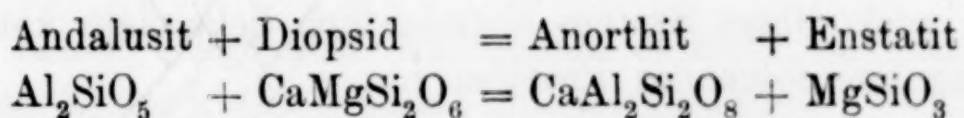
Von diesen Mineralien können je drei nebeneinander stabil sein.<sup>1</sup> Beispiele solcher Kombinationen von je drei Mineralien sind:

Forsterit-Spinell-Periklas (Auswurfblöcke des Mt. Somma),  
 Forsterit-Spinell-Enstatit (Olivinbomben in Basalten),  
 Korund-Spinell-Cordierit (Korund-Hornfelse),  
 Andalusit-Quarz-Cordierit (Andalusit-Hornfelse),  
 Enstatit-Quarz-Cordierit (manche Cordierit-Hornfelse).

Diese Gesetze der Mineralassoziation gelten also ebensogut für Erstarrungsprodukte homogener Silikatschmelzmassen,<sup>2</sup> wie für die Mineralien in Kontaktgesteinen und kristallinen Schiefern.

In dem Spezialfall, daß die Lösung nur dieselben Stoffe enthält, die auch in den kristallisierenden Mineralien enthalten sind, können drei Mineralien nur an einem singulären Temperaturpunkt (bei gegebenem willkürlichem Druck) mit der Lösung koexistieren, dies ist der ternäre eutektische Punkt, der niedriger liegen muß, als die binären eutektischen Punkte zwischen je zwei der betreffenden Mineralien. Bei der Kristallisation der Eruptivgesteine, die durch fortschreitende Abkühlung stattfindet, stellt sich dieser singuläre Punkt als Haltepunkt während der Abkühlung ein.

Unter die Systeme mit  $n = 3$  fällt auch die Umsetzung zwischen zwei Paaren von Bodenkörpern, wie z. B.:



<sup>1</sup> Natürlich sind solche Kombinationen ausgenommen, die eigentlich  $n = 2$  haben, also Spinell — Quarz — Cordierit und ähnliche.

<sup>2</sup> Eingehende experimentelle Untersuchungen über derartige Dreistoffsysteme von Silikaten fehlten bis jetzt; nach Abfassung meiner Abhandlung erschien aber in *Z. anorg. Chem.* 71, 19, die vorbildliche Untersuchung des Systems  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  durch E. S. SHEPHERD und G. A. RANKIN.



Bei der Bildungstemperatur und dem Bildungsdruck aller bis jetzt bekannten Gesteine oder Mineralaggregate muß die rechte Seite der Gleichung den stabilen Zustand der Bodenkörper darstellen, da man noch niemals Diopsid neben Tonerdesilikat angetroffen hat, dagegen ist die Kombination Anorthit—Enstatit sehr häufig.

Das Vorkommen von Enstatit (statt Diopsid) in granitoiden Gesteinen der Anorthositfamilie ist (trotz des hohen Kalkgehaltes und des niedrigen Magnesiagehaltes) durch den hohen Gehalt der Gesteine an Tonerdesilikat begründet.

$$n = 4.$$

Noch kompliziertere Fälle als bei  $n = 3$  sind Kombinationen mit  $n = 4$ . Als Beispiel mögen wir das System  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  wählen. Dann kommen zu den oben erwähnten zehn Mineralien des Systems  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  noch folgende fünf:

$\text{CaSiO}_3$  Wollastonit  
 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  Diopsid  
 $\text{CaMgSiO}_4$  Monticellit  
 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  Anorthit  
 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  Grossular,

sowie der nur unter höherem Druck stabile Tremolith  $\text{CaMg}_3\text{Si}_4\text{O}_{12}$ , die Gehlenitminerale, deren quantitative Zusammensetzung noch nicht genügend feststeht und endlich der Mejonit.

Systeme mit so vielen möglichen Bodenkörpern bieten schon einen hohen Grad der Komplikation, die Anzahl denkbarer Kombinationen von je vier Bodenkörpern ist eine sehr große.

Dieses Vierstoffsystem ist aber dennoch eines der Systeme, die vom Standpunkt der mineralogischen Phasenregel am eingehendsten diskutiert sind.

In meiner Arbeit über die Kontaktmetamorphose im Kristiana-gebiet habe ich gezeigt, wie man mit Hilfe vereinfachender Voraussetzungen auch dieses System übersichtlich behandeln kann.

Es lag hier folgendes Problem vor.

Sedimentäre Gesteine, welche eine kontinuierliche Reihe zwischen Tonschiefer und Kalkstein bildeten, wurden durch die Kontaktwirkung jüngerer Tiefengesteine in kristalline Hornfelse übergeführt. Es galt nun zu diskutieren, welche Verbindungen von  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  entstehen, wenn ein bestimmtes Sediment dieser Reihe als Ausgangsmaterial gegeben war.

Die Strukturverhältnisse zeigten mit Bestimmtheit, daß keine Schmelzung der Gesteinsmasse stattgefunden hatte, sondern daß die Mineralbildung auf eine solche Weise vor sich gegangen ist, daß nur ein kleiner Bruchteil der gesamten Gesteinsmasse jeweils im reaktionsfähigen Zustande war. Aus diesem Bruchteil sind die neugebildeten Silikate auskristallisiert, während gleichzeitig der Gehalt der Lösung durch die ursprüngliche sedimentäre Gesteinssubstanz ergänzt wurde.

Ich betrachtete nun die neugebildeten Mineralien als Bodenkörper dieser gesättigten Lösung.

Es stellte sich tatsächlich heraus, daß bei gegebenem Druck und gegebener Temperatur<sup>1</sup> jedem Gestein dieser Reihe ein eindeutig bestimmter Mineralbestand entsprach. Sehn wir von den Alkalimineralien (Orthoklas, Albit, Biotit) ab, so erhalten wir für den kalkfreien Tonschieferhornfels folgenden Mineralbestand:

Andalusit, Cordierit, Quarz.

Tritt ein kleiner Kalkgehalt hinzu, so verbindet sich Kalksilikat mit Tonerdesilikat zu Anorthit, wir erhalten die Mineralkombination

Anorthit, Andalusit, Cordierit, Quarz,

und im Grenzfall, wenn aller Andalusit gerade aufgebraucht ist,

Anorthit, Cordierit, Quarz.

Steigt der Kalkgehalt höher, so wird der Cordierit angegriffen, wobei mehr Anorthit und Enstatit entsteht (vgl. oben die Formeln), wir erhalten die Mineralkombination

Anorthit, Enstatit, Cordierit, Quarz

und im Grenzfall, wenn gerade aller Cordierit aufgebraucht ist

Anorthit, Enstatit, Quarz.

Bei höher steigendem Kalkgehalt entsteht aus Enstatit und Kalksilikat Diopsid, wir erhalten die Kombination

Anorthit, Diopsid, Enstatit, Quarz

<sup>1</sup> Für diese Gesteine des Kristianiagebiets ließen sich Druck und Temperatur während der Kristallisation einigermaßen sicher feststellen, Größenordnung des Drucks um 400 Atmosphären, Temperatur sicher unter 1200°, in vielen Fällen wohl über 1000° (vgl. meine oben zitierte Arbeit).



und als Grenzfall, wenn aller Enstatit aufgebraucht ist

Anorthit, Diopsid, Quarz.

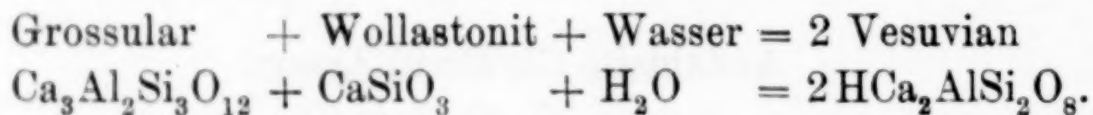
Bei noch höher steigendem Kalkgehalt verbindet sich Anorthit mit Kalksilikat zu Grossular und wir erhalten die Kombination

Grossular, Anorthit, Diopsid, Quarz,

dann als Grenzfall, wenn aller Anorthit aufgebraucht ist

Grossular, Diopsid, Quarz.

Bei höher steigendem Kalkgehalt sollte neben diesen drei Verbindungen noch Wollastonit auftreten, in den allermeisten Fällen entsteht aber dann ein wasserhaltiges Silikat, Vesuvian, das chemisch als Additionsprodukt von Grossular, Wollastonit und Wasser aufgefaßt werden kann.



Auf diese Weise erhalten wir zehn verschiedene Klassen von Hornfelsen, die verschiedenen Kalkmengen im ursprünglichen Tonschiefer entsprechen. Alle diese Klassen ließen sich durch petrographische Untersuchungen im Kristianiagebiet nachweisen, ebenso stimmten die aus anderen Gebieten beschriebenen Kontaktgesteine völlig mit dieser Reihe.

Es mag bemerkt werden, daß diese petrographischen Untersuchungen nicht ausgeführt wurden, um eine Bestätigung der Phasenlehre zu finden, sondern daß ich aus dem fertigen Beobachtungsmaterial direkt die Phasenregel in ihrer mineralogischen Form ablesen konnte: „Aus  $n$  Komponenten können (bei willkürlichem Druck und Temperatur) nicht mehr als  $n$  Mineralien nebeneinander stabil existieren.“

*Kristiania, 8. Mai 1911.*

Bei der Redaktion eingegangen am 16. Mai 1911.

## Die Anwendung von Natriumparawolframat bei der Bestimmung von Kohlendioxyd in Karbonaten und Stickstoffpentoxyd in Nitraten durch den Gewichtsverlust.

Von

F. A. GOOCH und S. B. KUZIRIAN.<sup>1</sup>

Aus gewissen Karbonaten, z. B. dem des Magnesiums, Zinks und Cadmiums kann Kohlendioxyd ausgetrieben werden durch einfaches Erhitzen auf eine mäßige Temperatur, wobei Oxyd in gut definierter und wägbarer Form zurückbleibt. Beim Calciumkarbonat geht dieser Zersetzungs Vorgang erst bei der hohen Temperatur des Gebläses vor sich und da die Reaktion in der beim Erhitzen entstehenden oder durch die Flamme hervorgebrachten kohlendioxydhaltigen Atmosphäre leicht umkehrbar ist, so kann möglicherweise das Oxyd in unreinem Zustande zurückbleiben. Strontiumkarbonat und Bariumkarbonat sind durch einfaches Erhitzen, wie man es bei der gewöhnlichen Analyse benutzt, nicht völlig zersetzbar; das Gleiche gilt für die Alkalikarbonate. Zur Zersetzung der schwierig zerlegbaren Karbonate benutzt man gewöhnlich ein geeignetes Flussmittel, das sich mit dem Oxyd vereinigt und so die Austreibung des Kohlendioxyds unterstützt. Wasserfreier Borax,<sup>2</sup> Siliciumdioxyd,<sup>3</sup> Kaliumdichromat<sup>4</sup> und neuerdings Natriummetaphosphat<sup>5</sup> sind für diesen Zweck bei der Analyse von Karbonaten gebraucht worden, und sie sind in ähnlicher Weise auch anwendbar auf die Bestimmung von Stickstoffpentoxyd in Nitraten, die beim Zersetzen Oxyde von bestimmter Zusammensetzung zurücklassen. Solche Flussmittel dienen auch wesentlich dem Zweck, das verbleibende Oxyd in defi-

<sup>1</sup> Aus dem Amer. Journ. Sci. (Sill.) ins Deutsche übertragen von I. KOPPEL-Berlin.

<sup>2</sup> FRESENIUS, *Zeitschr. analyt. Chem.* 1, 181.

<sup>3</sup> ROSE, *Ann. Phys.* 116, 635. — FRESENIUS, *Zeitschr. analyt. Chem.* 1, 184. — RICHARDS und ARCHIBALD, *Proc. Am. Acad.* 38, 443.

<sup>4</sup> ROSE, *Ann. Phys.* 116, 131. — FRESENIUS, *Zeitschr. analyt. Chem.* 1, 183.

<sup>5</sup> LUTZ und TSCHISCHIKOF, *Chem. Cntrbl.* 1905 I, 564. — BÖTTGER, *Zeitschr. analyt. Chem.* 49, 487.



nierter und stabiler Form zu erhalten, so daß es unter den gewöhnlichen Bedingungen gewogen werden kann. Von den erwähnten Flufsmitteln müssen Borax und Siliciumdioxid vor ihrer Benutzung längere Zeit geglüht werden, damit sie auf konstantes Gewicht kommen. Gewöhnlich liefern sie beim Schmelzen eine dickflüssige Masse, so daß längere Erhitzung auf hohe Temperatur erforderlich ist, um die gasförmigen Produkte vollkommen auszutreiben. Natriummetaphosphat, das größere Leichtflüssigkeit zeigt, erfordert gleichfalls längere Arbeit bei der Vorbereitung für die Analyse. Kaliumbichromat zersetzt sich zu leicht unter Verlust von Sauerstoff, um bei genauen Analysen verwendbar zu sein, die fortgesetztes Schmelzen oder Erhitzen auf Temperaturen weit oberhalb seines Schmelzpunktes erfordern.

Diese Punkte sind in den erwähnten Arbeiten hinreichend betont worden.

Im Natriumparawolframat, dessen Zusammensetzung ungefähr der Formel  $5\text{Na}_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3$  oder  $\text{Na}_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}$  entspricht, haben wir ein sehr leicht herzustellendes Material, das beim Schmelzen stabil ist und sich gut als Flufsmittel bei der schnellen Bestimmung des beim Erhitzen eintretenden Gewichtsverlustes von Karbonaten und Nitraten eignet. Für die folgenden Versuche wurde das Natriumparawolframat hergestellt durch Entwässern und Schmelzen eines bekannten Gewichtes des normalen Natriumwolframat  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  auf der Gebläselampe, Zusatz des gleichen Gewichtes von Wolframtrioxyd  $\text{WO}_3$ , das wir vorher sorgfältig geglüht hatten, um alles Ammoniak zu vertreiben und vollständige Oxydation zu sichern, worauf man die ganze Masse bis zum klaren Fließen erhitzte. Die abgekühlte Substanz, die sich sehr leicht pulvern läßt, wurde in einer Reibschale zerrieben und in einer Flasche aufgehoben. Von diesem Material, das man in einem Exsikkator über Schwefelsäure aufbewahrte — wenngleich es nicht ungewöhnlich hygroskopisch ist —, wurden gewisse Mengen für analytische Bestimmungen abgewogen. Ungefähr die Hälfte des Gewichtes von Parawolframat ist Wolframtrioxyd (Molekulargewicht 232), und diese Menge kann ungefähr  $\frac{1}{5}$  ihres eigenen Gewichtes an Kohlensäure (Molekulargewicht 44) austreiben, sowie ungefähr die Hälfte ihres Gewichtes an Stickstoffpentoxyd (Molekulargewicht 108.02). Die Gewichte des Parawolframat waren deswegen immer 10mal so groß als die auszutreibende Menge Kohlendioxyd und 4mal so groß als Stickstoffpentoxyd. Bei den folgenden Bestimmungen wogen wir zuerst den

Platintiegel, schütteten dann das Karbonat hinein und wogen wieder. Hierauf setzten wir eine geeignete Menge des vorbereiteten Natriumwolframats hinzu, rührten das Ganze vorsichtig mit einem Platindraht um und wogen nochmals. Den Tiegel erhitzen wir sodann über einem Bunsenbrenner zuerst auf sehr niedrige Temperatur und dann schmolzen wir das Gemisch etwa 5 Minuten, kühlten es im Exsikkator über Schwefelsäure ab, wogen und erhitzen dann noch einmal, um die Gewichtskonstanz festzustellen. Gewöhnlich erhielt man bereits nach dem ersten Erhitzen konstantes Gewicht. In Tabelle 1 sind die Ergebnisse der Bestimmung von Kohlendioxyd in Calcit zusammengestellt.

Tabelle 1.

Analyse von Calciumkarbonat (Calcit).

Angew. $\text{CaCO}_3$ g	Angew. $\text{Na}_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}$ (an- genähert) g	Verlust beim Erhitzen g	Theorie für $\text{CO}_2$ g	Fehler g
0.5000	2.5	0.2195	0.2198	-0.0003
0.5000	2.5	0.2206	0.2198	+0.0008
0.5000	2.5	0.2200	0.2198	+0.0002
0.5000	2.5	0.2203	0.2198	+0.0005
0.5000	2.5	0.2200	0.2198	+0.0002
0.5000	2.5	0.2204	0.2198	+0.0006
0.5000	2.5	0.2190	0.2198	-0.0008
0.5000	2.5	0.2200	0.2198	+0.0002

Das bei den weiter unten angeführten Versuchen benutzte Strontiumkarbonat wurde mit grosser Sorgfalt hergestellt. Chemisch reines Strontiumchlorid fällte man teilweise mit starker Salzsäure,

Tabelle 2.

Analyse von besonders hergestelltem Strontiumkarbonat.

Angew. $\text{SrCO}_3$ g	Angew. $\text{Na}_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}$ (an- genähert) g	Verlust beim Erhitzen g	Theorie für $\text{CO}_2$ g	Fehler g
0.5000	2.5	0.1488	0.1490	-0.0002
0.5000	2.5	0.1494	0.1490	+0.0004
0.5000	2.5	0.1494	0.1490	+0.0004
0.5000	2.5	0.1490	0.1490	0.0000
0.5000	2.5	0.1496	0.1490	+0.0006
0.5000	2.5	0.1486	0.1490	-0.0004



wusch mit derselben Flüssigkeit, löste die Kristalle in Wasser und ließ die verdünnte Lösung aus einem Hahntrichter in eine gesättigte bis zum Zersetzungspunkt erhitzte Lösung von Ammoniumkarbonat eintropfen. Das gefällte Karbonat wurde sorgfältig gewaschen und getrocknet, dann nochmals mit Ammoniumkarbonatlösung und Wasser gewaschen und hierauf unter schwacher Rotglut getrocknet. Die Tabelle 2 enthält die Ergebnisse mit Strontiumkarbonat.

Mit Bariumkarbonat, das wir herstellten aus dem Chlorid durch teilweise Fällung mit starker Salzsäure, Auflösung des Chlorids in Wasser, allmählichen Zusatz der Lösung unter fortwährendem Rühren zu einer heißen Ammoniumkarbonatlösung, sorgfältiges Waschen und Trocknen, wurden die folgenden Zahlen erhalten:

Tabelle 3.

Analyse von besonders hergestelltem Bariumkarbonat.

Angew. $\text{BaCO}_3$ g	Angew. $\text{Na}_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}$ (angenähert) g	Verlust beim Erhitzen g	Theorie für $\text{CO}_2$ g	Fehler g
0.5000	2.5	0.1120	0.1115	+0.0005
0.5000	2.5	0.1125	0.1115	+0.0010
0.5000	2.5	0.1109	0.1115	-0.0006
0.5000	2.2	0.1113	0.1115	-0.0002
0.5000	2.5	0.1123	0.1115	+0.0008

Tabelle 4.

Analyse von chem. reinen Nitraten des Handels, nach dem Trocknen.

Angew. Nitrat g	Angew. $\text{Na}_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}$ g	Verlust beim Erhitzen g	Theorie für $\text{N}_2\text{O}_5$ g	Fehler g
$\text{KNO}_3$				
0.5000	1.5	0.2668	0.2670	-0.0002
0.5000	1.5	0.2678	0.2670	+0.0008
0.5000	1.5	0.2674	0.2670	+0.0004
0.5000	1.5	0.2672	0.2670	+0.0002
0.5000	1.5	0.2675	0.2670	+0.0005
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$				
0.5000	2	0.2544	0.2543	+0.0001
0.5000	3	0.2546	0.2543	+0.0003
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$				
0.5000	3	0.2073	0.2067	+0.0006
0.5000	3	0.2076	0.2067	+0.0009

Die Anwendung von Natriumparawolframat für die Bestimmung von Stickstoffpentoxyd in Nitraten ergibt sich aus der vorstehenden Tabelle 4.

Aus den beschriebenen Versuchen folgt, daß das leicht herstellbare und stabile Natriumparawolframat ein ausgezeichnetes Flussmittel für die schnelle Bestimmung von Kohlendioxyd und Stickstoffpentoxyd durch Gewichtsverlust ist.

*New Haven, U. S. A., The Kent Chemical Laboratory of Yale University.*

Bei der Redaktion eingegangen am 19. April 1911.



## Aluminiumbromid als Lösungsmittel.

Von

B. A. ISBEKOW und W. A. PLOTNIKOW.<sup>1</sup>

Mit 8 Figuren im Text.

### I.

Elektrochemische Untersuchungen verschiedener nichtwässriger Lösungen führen zum Schluss, daß die Leitfähigkeit durch eine besondere Wechselwirkung des gelösten Körpers mit dem Lösungsmittel bedingt ist. Die leitende Lösung stellt eine elektrochemische Kombination zweier Körper dar und solange die Gesetze der elektrochemischen Wechselwirkungen unbekannt sind, ist es nicht möglich vorauszusagen, ob ein gegebenes Gemisch den Strom leiten wird. So ist beispielsweise Salzsäure in wässriger Lösung ein starker Elektrolyt, dagegen leitet sie den Strom in flüssiger Blausäure fast gar nicht,<sup>2</sup> obwohl diese Säure auf viele andere Verbindungen stark ionisierend einwirkt. Derartige Beispiele gibt es viele und wir halten es für überflüssig dieselben anzuführen, da es zurzeit allgemein bekannt ist, daß die Wechselwirkung zwischen dem gelösten Körper und dem Lösungsmittel die elektrochemischen Eigenschaften der Lösung wesentlich beeinflusst.

Trotzdem wird auch noch gegenwärtig die Frage nach dem sogenannten Ionisationsvermögen des Lösungsmittels so aufgefaßt, als ob die Ionisation der Lösung eine additive Eigenschaft darstelle, welche einerseits vom Lösungsmittel, andererseits von dem gelösten Körper abhängig sei, als ob es möglich wäre in fortlaufender Reihe auf einer Seite die Elektrolyte nach ihrer Ionisationsfähigkeit („gute und schlechte Elektrolyte“) anzuordnen, auf der anderen Seite die Lösungsmittel nach der Größe ihrer Dissoziationskraft. Diese Anschauung ist offenbar ein Widerhall der Entwicklungsperiode der Elektrochemie, in der man ausschließlich wässrige Lösungen untersuchte.

<sup>1</sup> Ins Deutsche übertragen aus d. *Journ. Russ. Chem. Ges.* **43** (1911) von I. PINSKER-Berlin.

<sup>2</sup> KAHLBERG und SCHLUNDT, *Journ. Phys. Chem.* **6** (1902), 447.

Ein anderes Überbleibsel der älteren Epoche ist wohl die Einteilung der Lösungskomponenten in „Lösungsmittel“ und „gelöste Substanz“. Gewiss läßt sich gegen den praktischen Nutzen dieser Terminologie nichts einwenden, jedoch hat sie nur dann einen Sinn, wenn die Mengen der die Lösung bildenden Körper sehr verschieden sind oder wenn eine Komponente fest, die andere flüssig ist, oder endlich wenn eine der Komponenten zu den allgemein als Lösungsmittel anerkannten Stoffen, wie etwa Wasser, Alkohol usw. gehört. Vom theoretischen Standpunkte aber erweisen sich beide Komponenten als gleichberechtigt; in vielen Fällen vollzieht sich der Übergang vom Überschuss der einen Komponente zum Überschuss der anderen kontinuierlich, und es ist schwer die Grenze anzugeben, wo die eine der Komponenten aufhört Lösungsmittel zu sein und sich in gelöste Substanz verwandelt.

Die Einteilung der Lösungskomponenten in Lösungsmittel und gelöste Substanz verhinderte, wie es FINDLAY<sup>1</sup> mit Recht hervorhob, die richtige Auffassung der Natur der Lösungen und erst durch die Anwendung der Phasenregel sah man sich gezwungen, sowohl die Lösungen fester Körper in Flüssigkeiten, ferner Metallgemische, Gemische von geschmolzenen Salzen einer Kategorie einzuordnen. Ebenso muß bei elektrochemischen Untersuchungen die frühere Anschauung erweitert werden, und zwar so, daß alle Arten von Lösungen unter einem Gesichtspunkte behandelt werden.

Die Versuche ergaben, daß stromleitende Lösungen, welcher Gruppe sie auch angehören mögen, die Erscheinungen des Ionen-transportes, nämlich Polarisation und Elektrolyse, genau so wie die wässrigen Lösungen aufweisen, daß sie ferner dem Grundgesetze der Elektrolyten — dem FARADAYSchen Gesetze — in gleicher Weise gehorchen.

Wenn also alle Arten von Lösungen in demselben Grade die Haupteigenschaften der Elektrolyte besitzen, so muß die Theorie der elektrolytischen Leitfähigkeit für alle diese Lösungen gleich gelten und nur durch die Ausdehnung der Untersuchung auf die verschiedenartigsten Lösungen, kann die heutige elektrochemische Theorie, die fast ausschließlich unter Zugrundelegung verdünnter wässriger Lösungen ausgearbeitet ist, Ergänzungen erfahren, deren Notwendigkeit zurzeit allgemein anerkannt ist.

Obwohl nun die Elektrolyse von Gemischen geschmolzener Salze vielfach untersucht wurde, ist der Leitfähigkeit der geschmolzenen

<sup>1</sup> The Phase Rule and its applications.



Salzgemische wenig Aufmerksamkeit zugewandt worden. POINCARÉ und später BOGORODSKY, FOOTE und LEVY<sup>1</sup> untersuchten die Leitfähigkeit von Gemischen, deren beide Komponenten in reinem Zustande sich als gute Leiter erweisen. Allein, wie mit Recht FOOTE, MARTIN<sup>2</sup> und LORENZ<sup>3</sup> hervorheben, werden in diesen Fällen die Erscheinungen der Leitfähigkeit komplizierter infolge der Wechselwirkung der Ionen, die sich noch vor der Zusammenmischung in den beiden Einzelsalzen befinden. Ein günstigeres Objekt fanden FOOTE und MARTIN in den Gemischen von Sublimat mit verschiedenen Salzen. Bekanntlich leitet reines Sublimat den Strom ziemlich schlecht (spez. Leitfähigkeit  $5.8 \cdot 10^{-5}$ ), dagegen läßt sich nach Zusatz der Chloride von Cäsium, Kalium, Ammonium, Natrium und Kupfer (CuCl) zu geschmolzenem Sublimat eine erhebliche Leitfähigkeit beobachten.

Ferner untersuchten WALDEN<sup>4</sup> und KLEMENSIEWICZ<sup>5</sup> die Ionisation einiger Salze in geschmolzenem Antimontrichlorid, welches nach Angaben von KLEMENSIEWICZ im reinen Zustande den Strom fast gar nicht leitet (spez. Leitfähigkeit  $8.5 \cdot 10^{-7}$ ).

Aluminiumbromid besitzt zwar im reinen Zustande keine Leitfähigkeit, doch bildet es gut leitende Lösungen und zeichnet sich sogar durch die Fähigkeit verschiedenartigste Substanzen zu lösen von sämtlichen untersuchten anorganischen Chloriden und Bromiden aus, die im geschmolzenen Zustande den Strom nicht leiten; deshalb kann die Messung der Leitfähigkeit und die Bestimmung der Molekulargewichte in geschmolzenem Aluminiumbromid als weiteres geeignetes Material zum Studium der Frage nach der Ionisation der geschmolzenen Salzgemische dienen. Die elektrochemische Untersuchung des Aluminiumbromids ist auch hinsichtlich der elektrochemischen Abscheidung der Metalle von Interesse. Dazu kommt, daß dieses Lösungsmittel bei verhältnismäßig niedriger Schmelztemperatur im Vergleich zu den anderen Salzen auch experimentell zugänglicher ist.

## II. Vorversuche.

Die Beobachtungen über die Löslichkeit verschiedener Körper im geschmolzenen Aluminiumbromid wurden teils in zugeschmolzenen

<sup>1</sup> *Am. Chem. Journ.* **37** (1907), 494.

<sup>2</sup> *Am. Chem. Journ.* **41** (1909), 451.

<sup>3</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* **70** (1910), 230.

<sup>4</sup> *Z. anorg. Chem.* **25** (1900), 219.

<sup>5</sup> Z. KLEMENSIEWICZ, *Bulletin de l'academie des Sc. de Cracowie* 1908, 785.

Reagenzgläsern, teils im Leitfähigkeitsgefäß, welches mit einem gut schließenden Glasstöpsel versehen war, ausgeführt.

Die Versuche ergaben folgendes:

1. KBr, NaBr,  $\text{NH}_4\text{Br}$ , AgBr,  $\text{CaBr}_2$  lösen sich in  $\text{AlBr}_3$  bei etwa  $100^\circ$  unter Bildung zweier Schichten, von denen die obere nur eine sehr geringe Menge des gelösten Salzes enthält; letzteres befindet sich vorwiegend in der unteren Schicht. Bei erneuten Zugaben vom Salze nimmt die Konzentration der oberen Schicht auf Kosten der unteren rasch zu und es entsteht endlich eine homogene Lösung. Bei KBr verschwindet die obere Schicht bei einer Konzentration von etwa 11%; ungefähr bei dieser Konzentration entstehen homogene Lösungen auch bei den übrigen oben angeführten Salzen.

Bei steigender Temperatur verhalten sich die nichthomogenen Lösungen verschieden. Während KBr und  $\text{NH}_4\text{Br}$  bei der Konzentration von 5%<sup>1</sup> keine Lösungen mit einer einzelnen flüssigen Phase bilden, selbst beim Erhitzen bis zum Siedepunkt, mischen sich bei NaBr die beiden Schichten bei  $230^\circ$  und bei AgBr bereits bei  $180^\circ$ .

Die elektrischen Leitfähigkeit der oberen Schicht ist in allen Fällen sehr gering. Die unteren Schichten dagegen besitzen eine sehr beträchtliche Leitfähigkeit, fast von derselben Größenordnung wie die des KBr, deren genaue Messungen weiter unten angeführt sind.

2.  $\text{CuBr}_2$ ,  $\text{ZnBr}_2$ ,  $\text{CdBr}_2$ ,  $\text{HgBr}_2$ ,  $\text{BiBr}_3$ ;  $\text{MnBr}_2$ ,  $\text{FeBr}_3$ ,  $\text{CoBr}_2$  geben vollkommen homogene Lösungen.

Ein Teil der Salze (Zn, Hg, Bi) lösen sich bereits bei  $100^\circ$  in Mengen von 20—30%, die anderen weniger; allein die Löslichkeit nimmt mit steigender Temperatur bedeutend zu. Sämtliche Lösungen beginnen erst bei einem Salzgehalt von etwa 3—4% den Strom merklich zu leiten; bei weiterer Vergrößerung der Konzentration nimmt die Leitfähigkeit rasch zu.

Die Lösungen von  $\text{ZnBr}_2$ ,  $\text{CdBr}_2$ ,  $\text{HgBr}_2$  sind farblos oder schwach gelb gefärbt.

$\text{MnBr}_2$  gibt eine gelbliche Lösung. Die spezifische Leitfähigkeit einer 15%igen Lösung beträgt bei  $160^\circ = 0.001$ .

Die Lösung des Eisenbromids  $\text{FeBr}_3$  ist dunkelrot. Die spezifische Leitfähigkeit einer 20%igen Lösung beträgt bei  $150^\circ$  etwa 0.001.

$\text{CoBr}_2$  gibt eine blaugrüne Lösung, aus welcher sich beim Erkalten blaue Kristalle ausscheiden. Bei  $150^\circ$  beträgt die spezifische

<sup>1</sup> Bei dieser Konzentration sind die beiden Schichten fast gleich groß.



Leitfähigkeit einer 15<sup>o</sup>/<sub>o</sub>igen Lösung 0.0008; sie steigt aber mit Temperaturabnahme bis zu einer gewissen Grenze an. Diese Lösungen besitzen also einen negativen Temperaturkoeffizienten der elektrischen Leitfähigkeit.

Die Lösung  $\text{BiBr}_3$  ist von intensiv gelber Farbe.

Ihrer elektrischen Leitfähigkeit nach unterscheiden sich die Lösungen sämtlicher oben angeführten Salze bei gleicher Konzentration wenig voneinander. Daher können die unten angegebenen Werte für Quecksilberbromid eine allgemeine Vorstellung über den Charakter der ganzen Gruppe geben.

3.  $\text{SnBr}_4$  und  $\text{SbBr}_3$  mischen sich, nach den Angaben von J. A. KABLUKOW, mit geschmolzenem Aluminiumbromid in allen Verhältnissen. Dies ist auch bei dem Arsentribromid  $\text{AsBr}_3$  der Fall.

Die Lösungen von  $\text{SnBr}_4$  zeigen keine Leitfähigkeit selbst bei 60<sup>o</sup>/<sub>o</sub>. Solche Lösungen von  $\text{AsBr}_3$  leiten den Strom sehr schwach, während Gemische mit  $\text{SbBr}_3$  sich als sehr starke Elektrolyte erweisen.

4.  $\text{BaBr}_2$ ,  $\text{NiBr}_2$ ,  $\text{CuBr}$ ,  $\text{CoBr}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  lösen sich fast gar nicht;  $\text{HgBr}$  löst sich bei 220—230<sup>o</sup> bis zu 3—4<sup>o</sup>/<sub>o</sub>.

Beim Durchschütteln der erwähnten Verbindungen mit geschmolzenem  $\text{AlBr}_3$  gelang es nicht dieselben leitend zu machen.

5.  $\text{CBr}_4$  und  $\text{C}_6\text{Br}_6$  lösen sich in Aluminiumbromid gut, leiten aber den Strom, sogar in konzentrierten Lösungen nicht.

Die frisch hergestellten Lösungen von n-Dibrombenzol leiten den Strom fast gar nicht; mit der Zeit aber nimmt deren Leitfähigkeit bedeutend zu.

Dimethylpyron,  $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$ , mischt sich mit  $\text{AlBr}_3$  in allen Verhältnissen. Die elektrische Leitfähigkeit ist sehr beträchtlich (ungefähr wie bei  $\text{KBr}$ ).

### III. Die Leitfähigkeit der Lösungen von $\text{KBr}$ , $\text{HgBr}_2$ und $\text{SbBr}_3$ in geschmolzenem Aluminiumbromid.

Ausgangsmaterial und Untersuchungsmethode. Aluminiumbromid wurde nach dem Verfahren von GUSTAVSOHN, nämlich durch Überleiten von Bromdämpfen über Aluminiumspäne und darauffolgender Destillation, dargestellt.

Bromkalium. Ein KAHLBAUMSches Präparat von besonderer Marke wurde aus wässriger Lösung unter Zugabe von Alkohol umkristallisiert, getrocknet und leicht gegläht.

Quecksilberbromid,  $\text{HgBr}_2$ . Es wurde angewandt ein Präparat von KAHLBAUM, welches keine durch Analyse nachweisbare

Beimengungen enthielt. Das Salz wurde zweimal aus Alkohol umkristallisiert und mit trockener warmer Luft getrocknet.

Antimontribromidchlorid,  $\text{SbBr}_3$ , wurde durch Lösen des fein zerkleinerten Metalls in einem Gemische von 1 Teil Br und 3 Teilen  $\text{CS}_2$  dargestellt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde das  $\text{SbBr}_3$  zweimal fraktioniert, die mittlere Fraktion aus mit Eis gekühltem Schwefelkohlenstoff umkristallisiert. Die nach Abgießen der Mutterlauge erhaltenen weissen seidenartigen Kristalle wurden im Vakuum von den letzten Spuren des Lösungsmittels befreit.

Die Messungen der elektrischen Leitfähigkeit wurden nach der üblichen Methode — WHEASTONSche Brücke und Telephon — ausgeführt. Die Leitfähigkeitsgefäße wurden mit gut geschliffenen Stöpseln versehen. Die Elektroden — horizontale oder vertikale — wurden in Glasröhren eingeschmolzen, welche ihrerseits an den Wänden des Gefäßes angeschmolzen waren. Die Elektroden wurden nicht platinisiert, weil Platinschwarz beim Arbeiten mit den erwähnten geschmolzenen Salzen an den Elektroden nicht haftet. Anstatt platinierter Elektroden wurden matte Elektroden mit Erfolg verwendet. Bei jedem Versuche wurden 4—7 Ablesungen bei verschiedenen Widerständen gemacht.

Vor jeder Versuchsreihe wurde das Gefäß gewogen. Aluminiumbromid wurde im zugeschmolzenen Rohr geschmolzen, daraufhin die ausgezogene Spitze abgeschnitten und das  $\text{AlBr}_3$  rasch ins Gefäß hineingegossen. Nach dem Erkalten im Exsikkator wurde das Gefäß wiederum gewogen. Die anderen Substanzen wurden in das Gefäß mittels enger Wägeröhrchen eingetragen. Die Differenz zweier Wägungen ergab die Menge des zugefügten Salzes. Die Konzentrationsänderungen wurden durch Zugabe weiterer Mengen des Salzes zum  $\text{AlBr}_3$  bewirkt. Nur in den Versuchsreihen VI und VII mit  $\text{SbBr}_3$  wurde zum letzteren  $\text{AlBr}_3$  hinzugefügt. Zu diesem Zwecke wurde eine Portion  $\text{AlBr}_3$  in ein zugeschmolzenes und mehrfach ausgezogenes Rohr hineingebracht und die notwendige Menge in einen der Abschnitte hineindestilliert und dieser dann abgezogen. Aus diesem Gläschen wurde das  $\text{AlBr}_3$  dann vollständig in das Gefäß übergeführt.

Als Bad von konstanter Temperatur dienten die Dämpfe kochenden Wassers. Als Thermostat benutzten wir einen Apparat, welcher zur Thermometerkontrolle angewandt wird, nämlich einen Messingzylinder mit Doppelwänden, zwischen denen die Dämpfe von oben nach unten passieren, bevor sie nach außen ausströmen. In



diesem Apparate blieb die Temperatur der Dämpfe während des Versuches bis auf  $0.02^{\circ}$  konstant. Da aber die Temperaturdifferenz bei verschiedenen Versuchen infolge der Schwankungen des atmosphärischen Druckes einen ganzen Grad betrug, so wurden sämtliche Zahlen auf  $99.5^{\circ}$  — die mittlere Temperatur von allen Versuchen — umgerechnet. Die Korrekturen für Temperaturschwankungen machten in den meisten Fällen Zehntelprozente aus.

Um die Konzentrationsänderungen, die infolge Sublimation stattfinden könnten, möglichst zu verhindern, wurde das Leitfähigkeitsgefäß an den Deckel des Thermostaten befestigt, so daß es gänzlich von den Dämpfen umgeben war.

Bei jedem Versuche wurden die Ablesungen auf der Brücke nach einiger Zeit ( $\frac{1}{2}$ —1 Stunde) wiederholt, um sicher zu sein, daß die Temperatur der Schmelzen während der Messungen konstant blieb, und daß keine etwaigen Reaktionen stattgefunden hatten.

Um zu sehen, inwiefern die Ergebnisse der einzelnen Versuchsreihen übereinstimmen, wurde beim ersten Versuche jeder folgenden Reihe die Konzentration so gewählt, daß sie den Mittelwert der beiden letzten Konzentrationen der vorangehenden Reihe bildete.

#### Die spezifische Leitfähigkeit.

In den unten angeführten Tabellen und Figuren bedeutet  $\kappa$  die spezifische Leitfähigkeit im reziproken Ohm;  $\varphi$  das Volumen (in Kubikzentimeter) der Lösung, welches ein Molekül des untersuchten Elektrolyten enthält;  $\mu$  die molekulare Leitfähigkeit; % Gewichtsprozente.

Tabelle 1.

Kaliumbromid, KBr.

Reihe I.		Reihe II.	
% KBr	$\kappa \cdot 10^5$	% KBr	$\kappa \cdot 10^5$
11.02	1633	15.44	2195
12.65	1853	18.46	2546
16.84	2362	13.07	1914

Tabelle 2.

Quecksilberbromid,  $\text{HgBr}_2$ .

Reihe I.		Reihe III.	
% $\text{HgBr}_2$	$\kappa \cdot 10^5$	% $\text{HgBr}_2$	$\kappa \cdot 10^5$
1.38	0.0121	14.26	197.85
3.06	0.0439	18.34	416.83
5.52	0.8851	21.11	583.80
8.14	14.894	27.15	979.88
10.48	60.174		

Reihe II.		Reihe IV.	
% HgBr <sub>2</sub>	$\kappa \cdot 10^5$	% HgBr <sub>2</sub>	$\kappa \cdot 10^5$
9.28	32.99	24.13	787.75
12.41	121.65	29.80	1139.0
16.04	284.65	7.81	12.08
Einzelne Versuche		14.38	205.1
		21.08	581.4

Tabelle 3.

Antimontribromid, SbBr<sub>3</sub>.

Reihe I.		Reihe III.	
% SbBr <sub>3</sub>	$\kappa \cdot 10^5$	% SbBr <sub>3</sub>	$\kappa \cdot 10^5$
1.09	0.0060	22.31	360.1
3.60	0.531	29.91	534.8
5.68	8.543	35.10	633.1
7.31	26.74	40.00	730.3
9.85	71.48	45.59	824.8
		49.52	898.2
Reihe II.		Reihe IV.	
6.37	13.77	47.98	860.7
8.75	48.35	55.28	989.4
14.15	164.74	60.19	1164.6
19.33	288.42	65.29	1321.2
25.58	426.7		
Reihe V.		Reihe VII.	
71.70	1461.7	92.86	1174.1
76.17	1658.2	86.47	1725.0
81.06	1780.8	84.00	1767.4
		81.77	1767.4
Reihe VI.			
99.02	208.6	Einzelne Versuche	14.38
97.58	472.4		50.35
88.56	1583.2		95.01
			205.1
			913.5
			937.9

Kaliumbromid. Die Leitfähigkeit von KBr wurde in relativ engen Grenzen 11—18.5% untersucht, weil bei verdünnteren Lösungen die Flüssigkeit in zwei Schichten sich trennt, bei konzentrierteren Sättigung eintritt. Wie aus Figur und Tabelle 1 hervorgeht, nimmt die spezifische Leitfähigkeit mit steigendem KBr-Gehalt rasch zu.

Quecksilberbromid. Bei kleinem HgBr<sub>2</sub>-Gehalt (etwa 6%) ist die Leitfähigkeit gering; oberhalb dieser Konzentration nimmt die Leitfähigkeit rasch zu; so steigt sie bei der Zunahme des HgBr<sub>2</sub>-Gehaltes von 8.1% bis zu 10.5% auf das 4fache an.

Antimontribromid. Da, wie erwähnt, Aluminiumbromid und Antimontribromid sich in allen Verhältnissen mischen, so umfasst



die Kurve der spezifischen Leitfähigkeit für  $\text{SbBr}_3$  alle mögliche Konzentrationen von 0—100%  $\text{SbBr}_3$ . Die Kurve beginnt und endet auf der Abszissenachse, weil geschmolzenes Aluminiumbromid ein Nichtleiter ist und die Leitfähigkeit des reinen, in der Kälte auskristallisierten  $\text{SbBr}_3$  geringfügig ist:  $\kappa \cdot 10^5 = 2.25$ .

Die Kurve weist ein Maximum bei etwa 81%  $\text{SbBr}_3$  auf; eine Lösung, deren Zusammensetzung der Formel  $\text{AlBr}_3 + 3\text{SbBr}_3$  entspricht, enthält 80.2%  $\text{SbBr}_3$ .

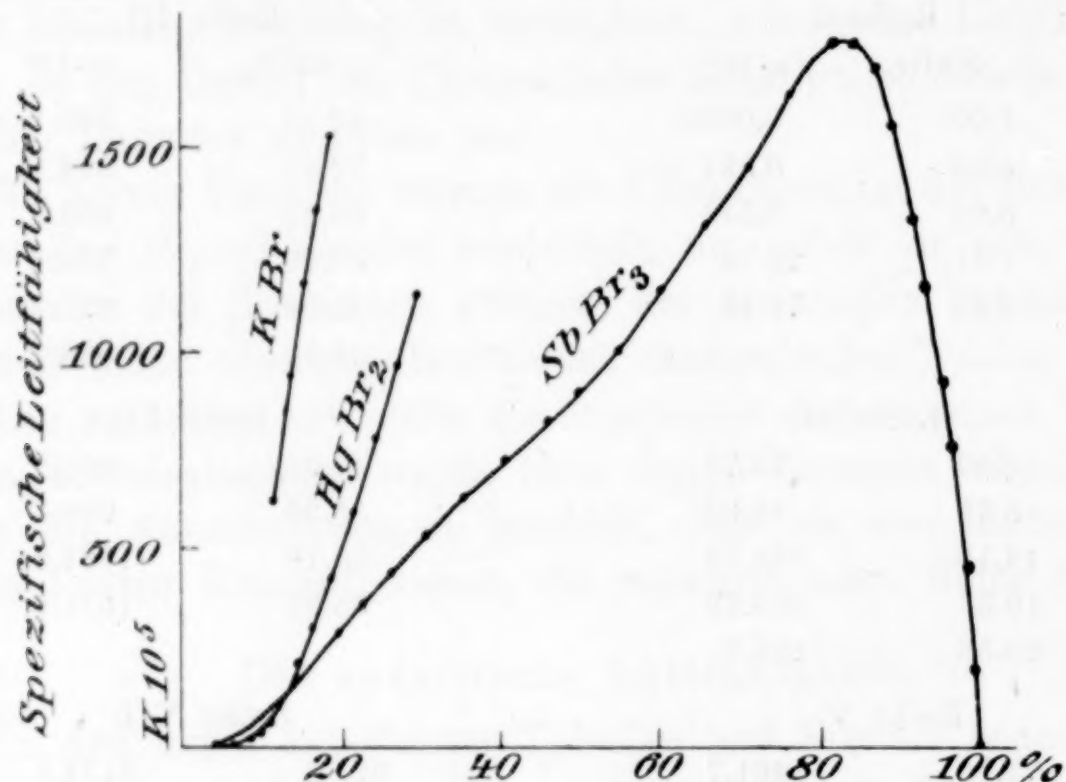


Fig. 1.

Die Kurve für KBr ist um 1000 Teilstriche nach unten verschoben.

Auf dem ansteigenden Zweige der Kurve läßt sich, ebenso wie bei  $\text{HgBr}_2$ , eine Biegung beobachten, welche den Übergang von dem Gebiete, wo die Leitfähigkeit gering ist und sich langsam mit der Konzentration ändert, zu einem anderen Bereich, wo die Leitfähigkeit rasch mit der Konzentration zunimmt, kennzeichnet. Allein, wie aus Fig. 1 ersichtlich, verläuft die  $\text{HgBr}_2$ -Kurve viel steiler als die  $\text{SbBr}_3$ -Kurve, d. h. die Leitfähigkeit von  $\text{HgBr}_2$  steigt rascher mit zunehmender Konzentration als die von  $\text{SbBr}_3$ ; so besitzt eine Lösung mit  $12\frac{1}{2}\%$   $\text{SbBr}_3$  die gleiche Leitfähigkeit wie die Lösung von demselben  $\text{HgBr}_2$ -Gehalt: für beide Lösungen ist  $\kappa \cdot 10^5 = 120$ ; beim Steigen der Konzentration bis zu 25% beträgt die Zunahme des Wertes von  $\kappa \cdot 10^5$  für  $\text{HgBr}_2$  fast 700, für  $\text{SbBr}_3$  dagegen nur 300. Einen noch größeren Winkel mit der Abszissenachse bildet die Kurve der Leitfähigkeit von KBr.

Der herabsteigende Ast der Kurve fällt steil zur Abszissenachse;

dies besagt, daß der Zusatz von Aluminiumbromid zu Antimonbromid eine bedeutend größere Leitfähigkeitszunahme als der Zusatz von derselben Menge Antimontribromid zu Aluminiumbromid bewirkt; ein 10%  $\text{AlBr}_3$  enthaltendes Gemisch leitet den Strom 18 mal besser, als ein Gemisch mit 10%  $\text{SbBr}_3$ . Bezeichnet man die Mischungen, die geringe Mengen von  $\text{AlBr}_3$  (bis 6%) enthalten als Lösungen in  $\text{SbBr}_3$ , so kann man sagen, daß für solche Lösungen das Gebiet, in dem das Leitvermögen mit der Konzentration langsam anwächst, wie es bei den Lösungen von  $\text{SbBr}_3$  und  $\text{HgBr}_2$  in  $\text{AlBr}_3$  vorkommt, nicht existiert.

### Spezifische Gewichte.

Zur Berechnung der molekularen Leitfähigkeiten der untersuchten Salze wurden die spezifischen Gewichte einer Reihe der Gemische wie auch des reinen  $\text{AlBr}_3$  und des reinen  $\text{SbBr}_3$  bestimmt.

$$\text{AlBr}_3 - D_4^{99.5} = 2.754$$

$$\text{SbBr}_3 - D_4^{99.5} = 3.845$$

$\text{SbBr}_3 + \text{AlBr}_3$		$\text{HgBr}_2 + \text{AlBr}_3$	
% $\text{SbBr}_3$	$D_4^{99.5}$	% $\text{HgBr}_2$	$D_4^{99.5}$
9.04	2.736	9.96	2.827
14.65	2.806	18.42	3.028
20.15	2.875	28.14	3.263
27.76	2.969		

$\text{KBr} + \text{AlBr}_3$	
% $\text{KBr}$	$D_4^{99.5}$
11.93	2.803
19.01	2.830

### Molekulare Leitfähigkeit.

Tabelle 4.

Kaliumbromid.

$\varphi$	$\mu$
228	5.81
250	5.91
273	6.01
324	6.19
335	6.22
386	6.30

Tabelle 5.

Quecksilberbromid.

$\varphi$	$\mu$
365	4.16
409	4.01
471	3.71
551	3.22
648	2.70
755	2.15
862	1.70
1005	1.22
1209	0.728
1380	0.455
1588	0.236
2393	0.021



Die Messungen wurden mittels Pyknometer von 15 ccm Inhalt bei 99.5° ausgeführt. Die spezifischen Gewichte beziehen sich auf Wasser von 4°.

Tabelle 6.

Antimontribromid.

$\varphi$	$\mu$	$\varphi$	$\mu$
224	2.01	909	1.50
247	2.04	1331	0.951
288	2.11	1505	0.727
335	2.13	1813	0.485
402	2.15	2089	0.288
478	2.04	2352	0.201
556	2.00	3746	0.020
650	1.87		

Die Kurven der molekularen Leitfähigkeit der Lösungen von  $\text{HgBr}_2$  und  $\text{SbBr}_3$  in Aluminiumbromid (Fig. 2) entsprechen dem ge-

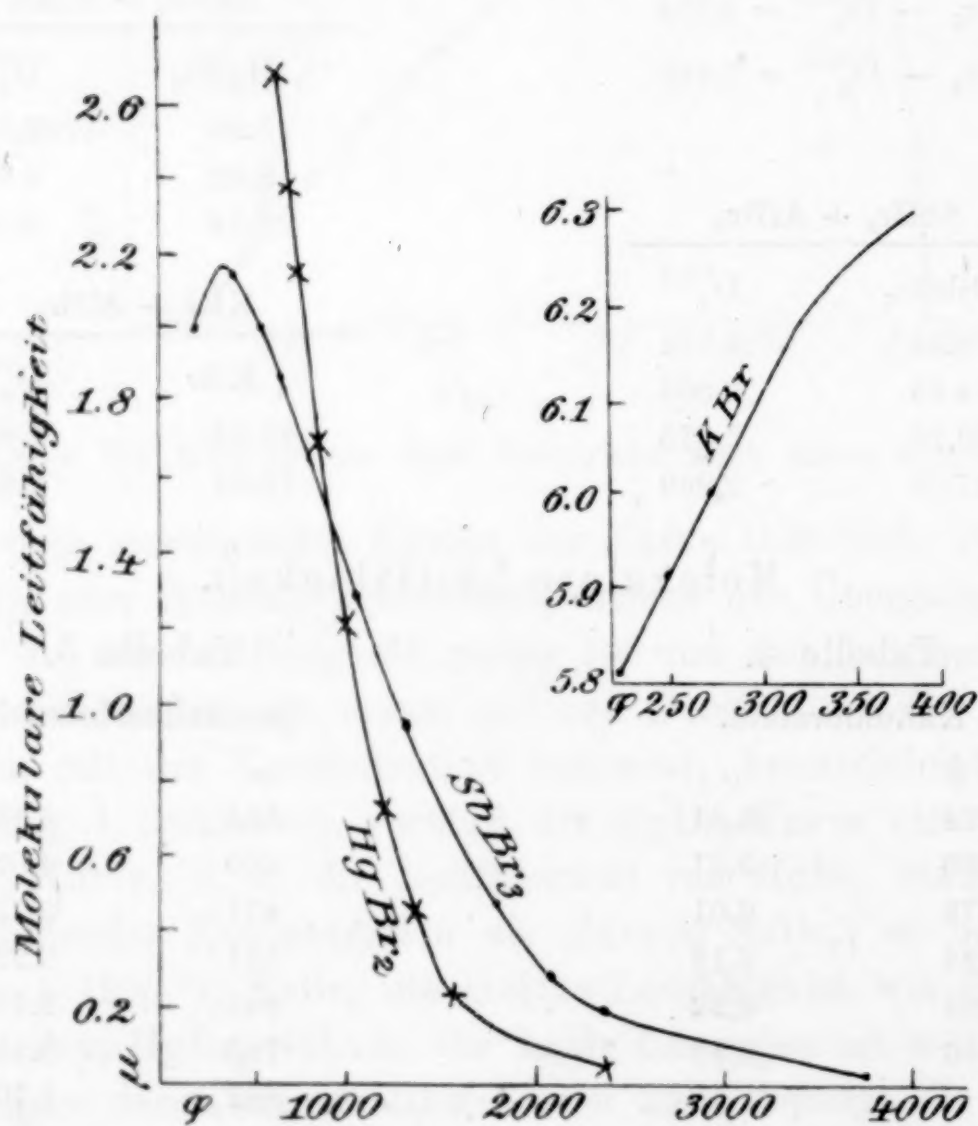


Fig. 2.

wöhnlichen Typus der Kurven für nichtwässrige Lösungen von mittlerer Konzentration, oder der üblichen Abweichung vom „Nor-

maltypus“. Für  $\text{SbBr}_3$  besitzt die molekulare Leitfähigkeit  $\mu$  ein Maximum bei der Verdünnung von  $\varphi = 380$  ccm. Bei weiterer Verdünnung nimmt  $\mu$  zuerst rasch, nachher immer langsamer und langsamer ab.

Die Kurve ist bis zu  $\varphi = 3746$  gezeichnet. Auf der anderen Seite des Maximums läßt sich eine „normale“ Abnahme von  $\mu$  mit steigender Konzentration beobachten; dieser Teil der Kurve entspricht jedoch den starken Lösungen. Es ist hervorzuheben, daß das Maximum der Kurve der Formel:  $\text{SbBr}_3 + 3\text{AlBr}_3$ , für welche 31%  $\text{SbBr}_3$  erforderlich ist, ziemlich genau entspricht.

Bei  $\text{HgBr}_2$  nimmt die molekulare Leitfähigkeit in dem untersuchten Konzentrationsintervalle (von  $\varphi = 365$  bis  $\varphi = 2593$ ) mit der Verdünnung kontinuierlich ab. Die stark verdünnten Lösungen von  $\text{HgBr}_2$  besitzen eine kleinere molekulare Leitfähigkeit als  $\text{SbBr}_3$ , die konzentrierteren dagegen eine größere; die Kurven schneiden sich; bei  $\varphi = 900$  haben die beiden Gemische die gleiche molekulare Leitfähigkeit (ca. 1.5).

Die für Kaliumbromid erhaltenen Zahlen beziehen sich auf konzentrierte Lösungen. Bei der Änderung von  $\varphi$  von 228—386 nimmt die molekulare Leitfähigkeit mit der Verdünnung kontinuierlich zu.

Bei der Berechnung der molekularen Leitfähigkeit nahmen wir an, daß die Molekulargewichte der gelösten Elektrolyten den Formeln  $\text{SbBr}_3$ ,  $\text{HgBr}_2$  und  $\text{KBr}$  entsprechen. Indessen ist diese Annahme, wenn man sogar von der Möglichkeit der Komplexbildung absieht, nur dann zulässig, solange es sich um verdünnte Lösungen handelt, bei denen die dem Gewichte nach überwiegende Komponente als Lösungsmittel bezeichnet wird. In welcher Weise aber soll bei einem Gemische von 50%  $\text{SbBr}_3$  die Frage entschieden werden, welcher von den beiden Komponenten als gelöster Elektrolyt, und welcher als das dissoziierende Lösungsmittel anzusehen ist? Allerdings müssen Gemische mit 98%  $\text{SbBr}_3$  als verdünnte Lösungen von Aluminiumbromid in Antimontribromid betrachtet werden und ist demgemäß der üblichen Terminologie das Antimontribromid als das ionisierende Lösungsmittel und Aluminiumbromid als der gelöste Elektrolyt zu bezeichnen.

#### IV. Einfluß der Temperatur auf die Leitfähigkeit.

Der Einfluß der Temperatur auf die Leitfähigkeit wurde bei Lösungen von 7.81, 14.38 und 21.08%  $\text{HgBr}_2$ ; 15.27 und 50.35%



$\text{SbBr}_3$  und 13.07%  $\text{KBr}$  gemessen. Die Leitfähigkeit dieser Lösungen wurde in den Temperaturgrenzen  $99.5\text{--}190.1^\circ$  mit Inter-

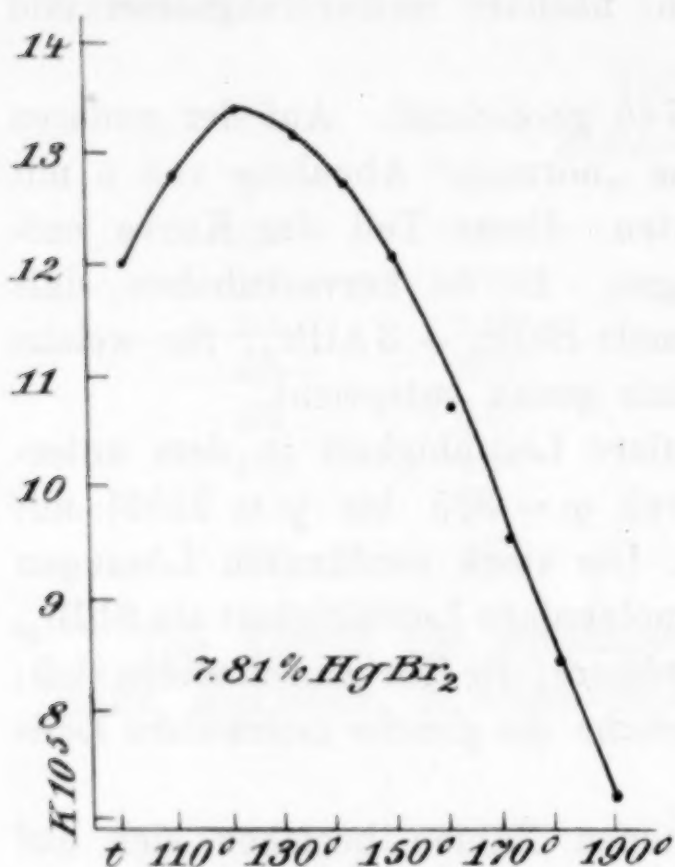


Fig. 3.

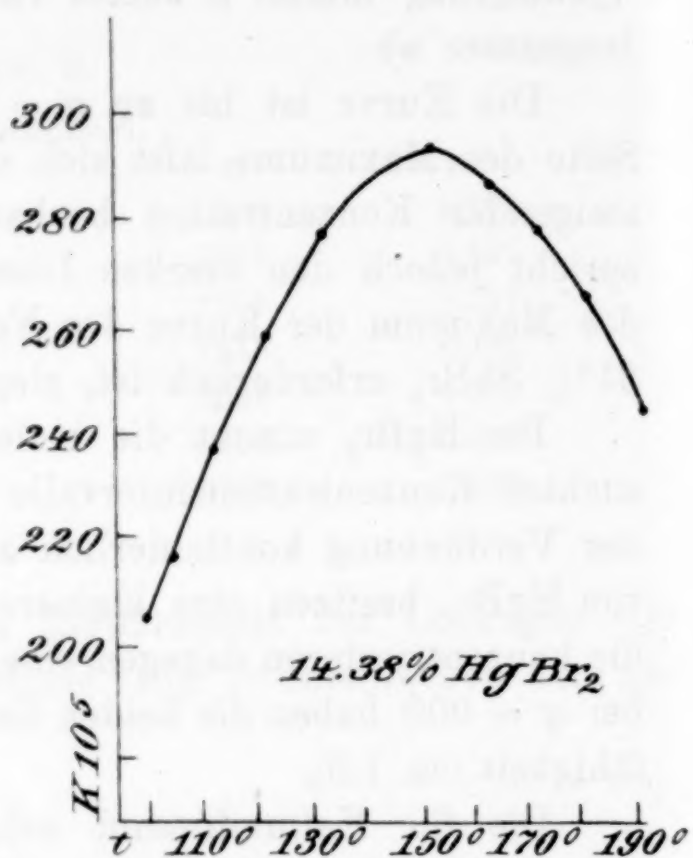


Fig. 4.

vallen von je  $10^\circ$  gemessen, so daß für jede Lösung  $10^\circ$  Bestimmungen bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt wurden.

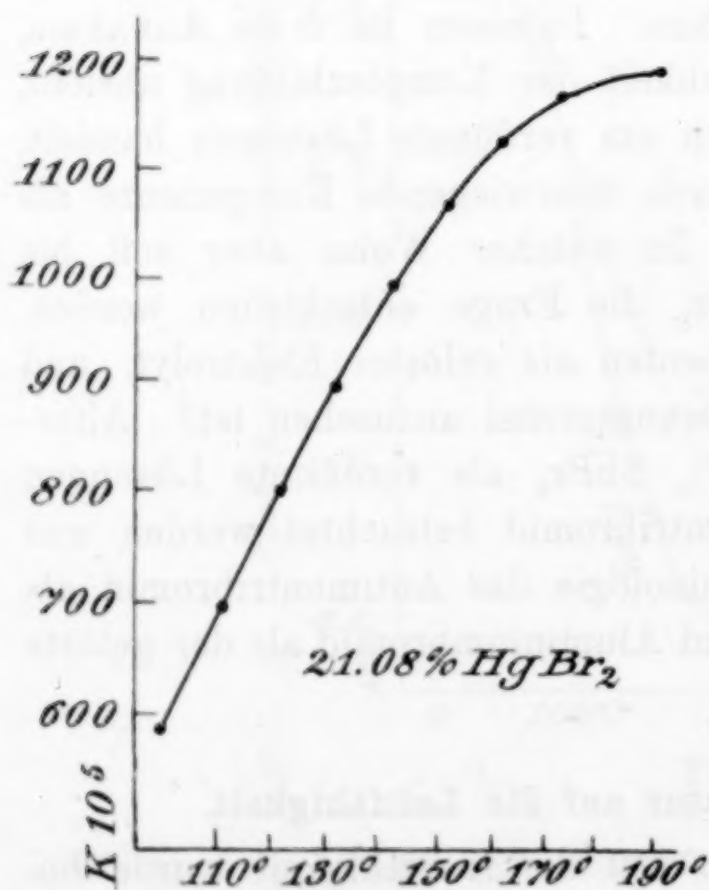


Fig. 5.

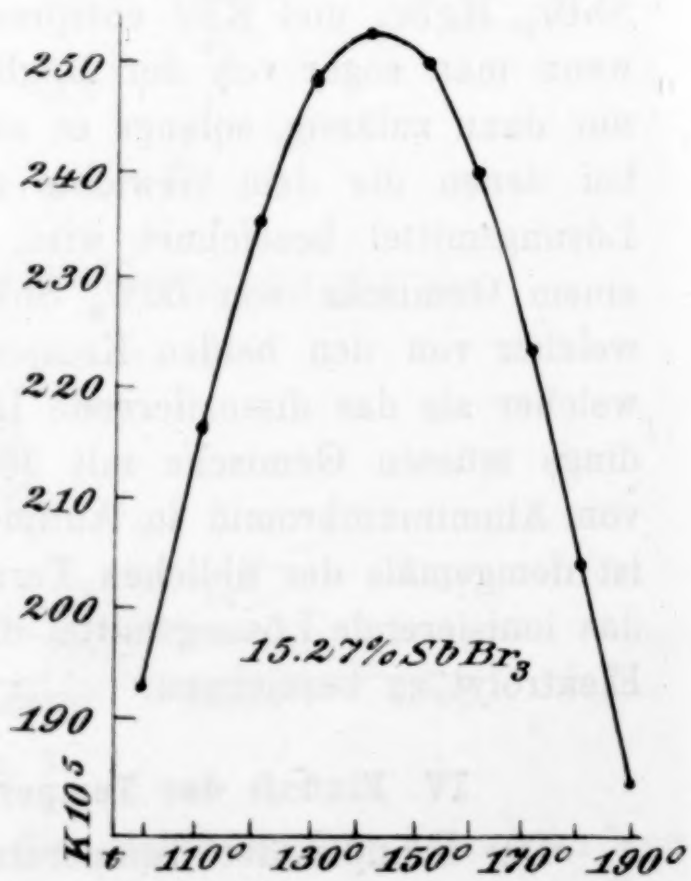


Fig. 6.

Für jedes Intervall wurde der mittlere Temperaturkoeffizient  $C$  nach der Formel:

$$C = \frac{1}{\kappa_{99.5}} \cdot \frac{\kappa_2 - \kappa_1}{t_2 - t_1}$$

berechnet, wo  $\kappa_{99.5}$  die spezifische Leitfähigkeit bei  $99.5^\circ$ ,  $\kappa_1$  und  $t_1$  die spezifische Leitfähigkeit und die Temperatur am Anfang des betreffenden Intervalles,  $\kappa_2$  und  $t_2$  am Ende<sup>1</sup> desselben bedeutet.

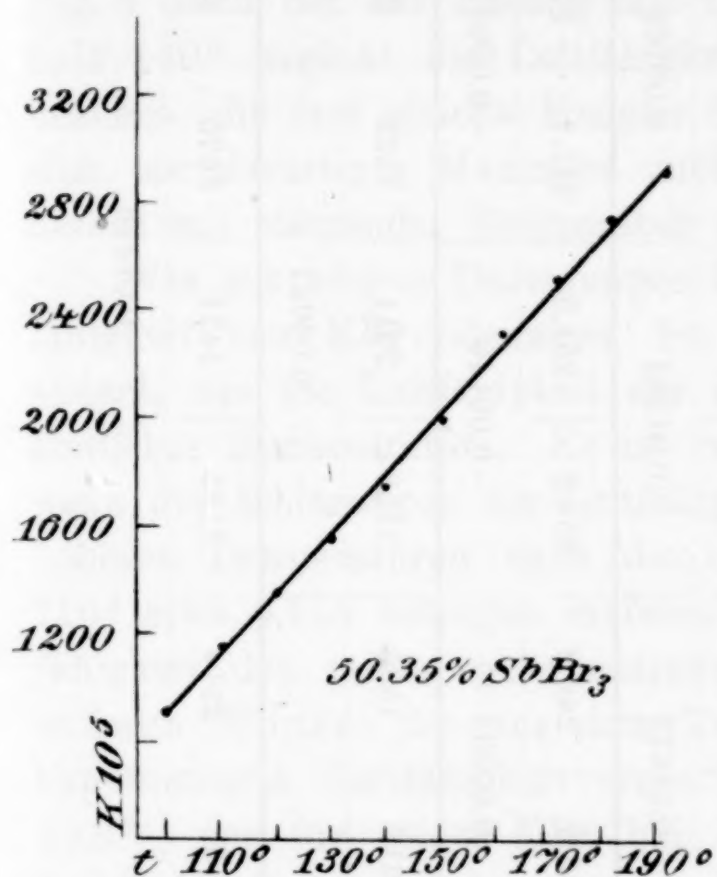


Fig. 7.

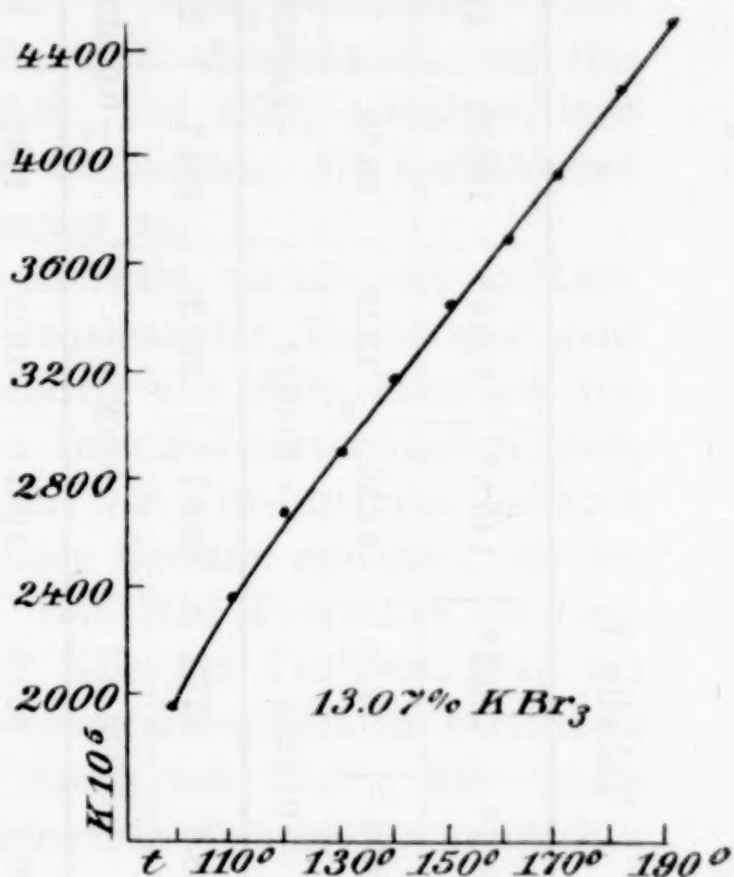


Fig. 8.

Wie aus Tabelle 7 und Fig. 8 ersichtlich, nimmt die Leitfähigkeit von Kaliumbromid mit der Temperatur kontinuierlich zu und zwischen  $110-190^\circ$  stellt sie eine lineare Funktion der Temperatur mit dem konstanten Koeffizienten 0.01428 dar. Ganz anders verhalten sich beim Erhitzen die Lösungen von Antimon- und Quecksilberbromid. Wie aus Fig. 3 und 4 folgt, besitzt die Leitfähigkeit der Lösungen mit 7.81 und 14.38%  $\text{HgBr}_2$  ein Maximum, oberhalb dessen eine rasche Abnahme der Leitfähigkeit mit steigender Temperatur stattfindet. Bei der konzentrierten Lösung (21.08%  $\text{HgBr}_2$ ) läßt sich zwar in demselben Temperaturintervall keine Abnahme der Leitfähigkeit beobachten, jedoch wird der mittlere Temperaturkoeffizient mit zunehmender Temperatur immer kleiner und kleiner: von dem ziemlich beträchtlichen Werte von 0.01892 bei  $99.5$  bis

<sup>1</sup> KOHLRAUSCH und HOLBORN, Leitvermögen der Elektrolyte, S. 119.



## Tabelle 7.

$\sim t =$		99.5°	110.3°	120.3°	130.5°	140.3°	150.0°	160.6°	170.5°	180.0°	190.1°	
$\left\{ \begin{array}{l} \text{HgBr}_2 \text{ 7.81 \%} \\ C \end{array} \right\}$		$\times 10^5$	12.06	12.71	13.59	13.30	12.86	12.16	10.75	9.62	8.47	7.14
		$C$	0.00543		-0.00238		-0.00612		-0.00958		-0.01081	
$\left\{ \begin{array}{l} \text{HgBr}_2 \text{ 14.38 \%} \\ C \end{array} \right\}$		$\times 10^5$	205.1	236.9	258.3	277.2	289.7	294.3	286.7	278.6	266.8	245.4
		$C$	0.01436		0.00900		0.00236		-0.00403		-0.01044	
$\left\{ \begin{array}{l} \text{HgBr}_2 \text{ 21.08 \%} \\ C \end{array} \right\}$		$\times 10^5$	581.4	700.2	806.1	905.9	1001	1073	1132	1177	1194	1196
		$C$	0.01892		0.01673		0.01284		0.00768		0.00034	
$\left\{ \begin{array}{l} \text{SbBr}_3 \text{ 15.27 \%} \\ C \end{array} \right\}$		$\times 10^5$	192.4	217.3	236.3	249.2	254.2	251.5	241.1	224.8	205.0	185.1
		$C$	0.01198		0.00664		-0.00146		-0.00847		-0.01034	
$\left\{ \begin{array}{l} \text{SbBr}_3 \text{ 50.35 \%} \\ C \end{array} \right\}$		$\times 10^5$	913.5	1162	1316	1535	1758	2011	2322	2543	2770	2958
		$C$		0.02274		0.03027		0.02513				
$\left\{ \begin{array}{l} \text{KBr 13.07 \%} \\ C \end{array} \right\}$		$\times 10^5$	1914	2360	2702	2914	3185	3474	3675	3933	4302	4547
		$C$		0.02157		0.01428						

110.3° fällt er im Intervalle 180—190.1° auf den sehr geringen, an den Grenzen der Versuchsfehler liegenden Wert von 0.00034 ab. Die Kurve, die die Änderung der Leitfähigkeit darstellt, verläuft im Intervalle 180—190° fast parallel der Abszissenachse, es ist daher höchst wahrscheinlich, daß die Leitfähigkeit bei weiterer Temperaturerhöhung ein Maximum erreichen wird.

Der Zeichenwechsel der Temperaturkoeffizienten läßt sich nach Fig. 6 auch bei der Lösung mit 15.27%  $\text{SbBr}_3$  beobachten: oberhalb 140° beginnt die Leitfähigkeit rasch abzunehmen. Bei Gemischen, die fast gleiche Mengen  $\text{SbBr}_3$  und  $\text{AlBr}_3$  enthalten, läßt sich ein derartiges Maximum nicht beobachten: die Leitfähigkeit nimmt mit steigender Temperatur immer zu.

Wie aus obigen Darlegungen hervorgeht, verhält sich die Leitfähigkeit von  $\text{KBr}$ -Lösungen bei zunehmender Temperatur ganz anders, als die Leitfähigkeit der  $\text{HgBr}_2$ - und  $\text{SbBr}_3$ -Lösungen von ähnlicher Konzentration. Es ist von Interesse hervorzuheben, daß, wenn die Änderungen der Leitfähigkeit von  $\text{KBr}$ -Lösungen bei noch höheren Temperaturen nach demselben Gesetze erfolgten, sie bei 710° etwa 0.165 betragen müßten. Nun fand POINTCARÉ die Leitfähigkeit des reinen geschmolzenen  $\text{KBr}$  bei 710° zu 124; mit anderen Worten: die aus dem Temperaturkoeffizienten berechnete hypothetische Leitfähigkeit einer Lösung mit 13.1%  $\text{KBr}$  würde 13.3% der für reines  $\text{KBr}$  bei derselben Temperatur ermittelten Leitfähigkeit betragen.

## V. Elektrolyse.

Es wurden hierbei einige qualitative Versuche und eine quantitative Bestimmung ausgeführt. Die Versuche ergaben, daß beim Elektrolysieren mit Platinelektroden an der Anode in allen Fällen sich Brom ausscheidete, an der Kathode — Antimon mit  $\text{SbBr}_3$ ; bei den Gemischen von  $\text{AlBr}_3$  mit  $\text{HgBr}_2$  — Quecksilber und mit  $\text{KBr}$  — Aluminium. Im letzteren Falle scheidet sich bei Anwendung einer Aluminiumanode Brom nicht ab; ebenso scheidet sich bei der Elektrolyse von Gemischen mit  $\text{SbBr}_3$  kein Brom aus, wenn man als Anode Antimon verwendet.

Bei der Elektrolyse von Gemischen mit  $\text{HgBr}_2$  scheidet sich ein in  $\text{AlBr}_3$  unlöslicher Niederschlag ab. Offenbar reagiert das primär ausgeschiedene Quecksilber auf  $\text{HgBr}_2$  unter Bildung von Merkurobromid  $\text{HgBr}$  und letzteres scheidet sich unlöslich ab. Die Reaktion verläuft jedoch nicht vollständig und in der Flüssigkeit



sind kleine Kügelchen vom metallischen Quecksilber zu sehen. Die Zersetzung von  $\text{HgBr}_2$  wird bereits bei 2 Volt beobachtet.

Zum qualitativen Versuche wurde ein etwa 50% iges Gemisch von  $\text{AlBr}_3$  mit  $\text{SbBr}_3$  angewandt. Als Kathode diente eine Platinplatte von  $16 \times 35$  mm, als Anode ein Stäbchen metallischen Antimons. Die Stromstärke betrug 80 Milliampère. Im Stromkreise war ein Knallgasvoltameter eingeschaltet.

Bei der Elektrolyse haben sich 254.5 ccm Knallgas ausgeschieden. Dieser Menge entspricht theoretisch 0.6071 g Antimon; es wurde aber blofs 0.4523 g Antimon erhalten, was eine Stromausbeute von 74.5% der Theorie ergibt.

Solche Verluste lassen sich sehr häufig bei der Elektrolyse geschmolzener Salze beobachten. Die Ursachen dieser Erscheinung sind nach LORENZ: die Diffussion der Ionen und ihre Wiedervereinigung, ferner die Löslichkeit der Metalle im Elektrolyten, Nebenreaktionen und die Bildung niedriger Verbindungen an der Kathode und höherer an der Anode usw.

## VI. Schluss.

Wie hieraus hervorgeht, besitzen die Lösungen mancher Körper in geschmolzenem Aluminiumbromid ein beträchtliches Leitvermögen. So ist die spezifische Leitfähigkeit einer 11% igen Lösung von  $\text{KBr}$  in Aluminiumbromid nur um das 5 fache kleiner als die Leitfähigkeit der entsprechenden wässerigen  $\text{KBr}$ -Lösung bei 18°. Bezüglich des Dissoziationsgrades lassen sich hier keine sicheren Schlüsse ziehen, weil die molekularen Leitfähigkeitswerte der untersuchten Lösungen entweder ein Maximum bilden oder mit der Verdünnung kontinuierlich abnehmen. Immerhin folgt aus der erheblichen Änderung von  $\mu$  mit der Konzentration, dafs, wenn man die Leitfähigkeit durch die Dissoziation der gelösten Verbindungen  $\text{HgBr}_2$  und  $\text{SbBr}_3$  erklären wollte, man denselben einen ziemlich hohen Dissoziationsgrad zuschreiben müfste: so ändert sich beim Fortschreiten der Verdünnung von 1588 auf 1605 die molekulare Leitfähigkeit von 0.24 bis zu 1.22, d. h. bei Änderung der Konzentration um das  $1\frac{1}{2}$  fache nimmt die molekulare Leitfähigkeit um das 5 fache zu. Eine so auferordentlich grofse Zunahme der Leitfähigkeit läfst sich nicht durch die Änderung der Beweglichkeit der Ionen erklären, denn bei einer Änderung der Konzentration um das  $1\frac{1}{2}$  fache können die physikalischen Eigenschaften der Lösungen sich nur wenig ändern. Wenn man sich auf die angeführten Bromide beschränkt,

so kann man die Annahme machen, daß  $\text{AlBr}_3$  eine sehr erheblich „dissoziierende Kraft“ besitzt. Nun aber ist die Leitfähigkeit des Arsentribromids selbst bei 50% iger Lösung äußerst gering — sie ist einige 1000 mal kleiner als die des  $\text{SbBr}_3$  und  $\text{HgBr}_2$ ; ferner leitet  $\text{SnBr}_4$  selbst bei 60% iger Konzentration den Strom gar nicht! Offenbar läßt sich diese enorme Verschiedenheit im Verhalten zweier Verbindungen nicht auf die Verschiedenheit in der Ionenbeweglichkeit zurückführen. Die Lösungen in Aluminiumbromid bieten also ein neues Beispiel für die Unhaltbarkeit der Hypothese über „die dissoziierende Kraft“. Die Leitfähigkeit eines Gemisches ist nicht durch die dissoziierende Kraft des Lösungsmittels, sondern durch die elektrochemische Wechselwirkung der Komponenten des Gemisches bedingt.

Manche Autoren bringen die Leitfähigkeit in Zusammenhang mit der Löslichkeit. Vergleicht man die Bromide des Arsens und des Bleis einerseits, die des Antimons, Quecksilbers und des Wismuts andererseits, so sieht man, daß hier absolut kein Parallelismus zwischen der Löslichkeit und dem Leitvermögen vorliegt. Ebenso wenig wird hier die Hypothese bestätigt, nach welcher das Ionisationsvermögen von der Leitfähigkeit des reinen Lösungsmittels abhängig ist. Wie schon erwähnt, hatte man beim geschmolzenen Aluminiumbromid mit Hilfe der WHEATSTONSchen Brücke selbst beim Einschalten von 20000 Ohm nicht die geringste Leitfähigkeit nachweisen können.

In der Abhandlung „Über einige anorganische Lösungs- und Ionisierungsmittel“<sup>1</sup> kommt WALDEN bei der Klassifizierung der anorganischen Lösungsmittel auf Grund ihrer ionisierenden Kraft nach Gruppen des periodischen Systems zum Schlusse, daß sämtliche, bis jetzt bekannte ionisierende Lösungsmittel nur die Verbindungen der Elemente der V. und VI. Reihe des periodischen Systems mit den Halogenen, Wasserstoff oder untereinander sind. Die schon erwähnten Untersuchungen von FOOTE und MARTIN und die hier angeführten Versuche mit  $\text{AlBr}_3$  zeigen jedoch, daß es keinen Zusammenhang zwischen der ionisierenden Kraft und der Stellung der Elemente im periodischen Systeme gibt, was auch zu erwarten ist, wenn man die Hypothese zugrunde legt, daß die Leitfähigkeit eine Folge der elektrochemischen Wechselwirkung zweier Körper ist.

Die elektrische Leitfähigkeit von Gemischen mit  $\text{AlBr}_3$  läßt sich durch die Bildung von Komplexen, welche in Ionen zu zerfallen

<sup>1</sup> *Z. anorg. Chem.* 25 (1900), 209.



vermögen, erklären. Weder  $\text{AlBr}_3$  noch  $\text{SbBr}_3$  oder  $\text{HgBr}_2$  besitzen in reinem Zustande beträchtliche Leitfähigkeit; ihre Gemische hingegen leiten den Strom sehr gut. Bei Annahme der Komplexbildung ist auf Grund des Massenwirkungsgesetzes das Auftreten eines Maximums auf die Kurve der molekularen Leitfähigkeit zu erwarten, dessen Lage sich aus der Zusammensetzung der Komponenten und aus deren Dissoziationskonstanten ermitteln läßt.

Die Bildung komplexer Verbindungen des  $\text{AlBr}_3$  wird stets von beträchtlicher Wärmeentwicklung begleitet. Nach dem Prinzip von LE CHATELIER nimmt der Dissoziationsgrad exothermer Verbindungen mit steigender Temperatur ab; demnach muß die Leitfähigkeit von Gemischen mit  $\text{AlBr}_3$  abnehmen. Andererseits wird bei erhöhter Temperatur die Beweglichkeit der Ionen größer, was eine Zunahme der Leitfähigkeit zur Folge hat. Die Temperaturerhöhung ruft somit zwei entgegengesetzte Änderungen hervor, von deren relativer GröÙe der Temperaturkoeffizient der elektrischen Leitfähigkeit abhängig sein wird. Bei einer gewissen Temperatur werden sich beide Faktoren kompensieren, d. h. die Kurve, welche die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Temperatur darstellt, ein Maximum bilden.

Solches Maximum beobachtete ARRHENIUS bei wässerigen Lösungen einiger Elektrolyten, die eine besonders große, im Vergleich mit der anderen negative Dissoziationswärme aufweisen. Bei den untersuchten Gemischen von  $\text{AlBr}_3$  wurde in der Tat fast in allen Fällen ein derartiges Maximum der Leitfähigkeit beobachtet.

#### Zusammenfassung.

1. Aluminiumbromid ist ein sehr gutes Lösungsmittel für anorganische Salze und manche organische Verbindungen.
2. Die Lösungen der Salze mit wenigen Ausnahmen ( $\text{SnBr}_4$ ,  $\text{AsBr}_3$ ) erweisen sich als gute Leiter des elektrischen Stromes.
3. Die molekulare Leitfähigkeit der Lösungen von  $\text{HgBr}_2$  nimmt mit der Verdünnung ab,  $\text{SbBr}_3$  besitzt ein Maximum.
4. Die Leitfähigkeit ist durch die Bildung komplexer Verbindungen und komplexer Ionen bedingt.
5. Die Lösungen  $\text{SbBr}_3$ ,  $\text{HgBr}_2$  und  $\text{CoBr}_2$  besitzen einen negativen Temperaturkoeffizienten der elektrischen Leitfähigkeit.

*Kiew, Physikalisch-chemisches Laboratorium des Polytechn. Instituts.*

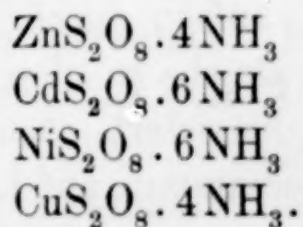
Bei der Redaktion eingegangen am 15. April 1911.

## Über Persulfate von zweiwertigen Metallen.

Von

G. A. BARBIERI und F. CALZOLARI.<sup>1</sup>

Über die Persulfate der Alkalien, besonders über das Kalium- und Ammoniumpersulfat, existieren außerordentlich zahlreiche Untersuchungen. Dagegen sind unsere Kenntnisse über die Persulfate zweiwertiger Metalle sehr unvollkommen. Wir verdanken sie ausschließlich den Forschungen von H. MARSHALL.<sup>2</sup> Dieser Autor erhielt das Bariumpersulfat  $\text{BaS}_2\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  aus Ammoniumpersulfat und Baryt und das Bleipersulfat  $\text{PbS}_2\text{O}_8 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  aus Überschwefelsäure und Bleioxyd. Diese beiden Persulfate sind sehr leicht löslich und unbeständig. Weiterhin erkannte H. MARSHALL die Unmöglichkeit, das Magnesiumpersulfat auf elektrolytischem Wege zu gewinnen. Auch die Versuche Zink- und Kupferpersulfat durch doppelte Umsetzung von Bariumpersulfat und den entsprechenden Sulfaten zu erhalten, ergaben keine zufriedenstellenden Resultate. Die Schwierigkeiten, denen man bei den Versuchen die Persulfate zweiwertiger Metalle im festen Zustande zu isolieren begegnet, hängen mit ihrer großen Löslichkeit und mit ihrer außerordentlich leichten Zersetzbarkeit zusammen. Verdunstet man ihre Lösungen in der Kälte im Vakuum über Schwefelsäure, so erhält man im günstigsten Falle Gemische von Sulfat und Persulfat. In Anbetracht dieser Schwierigkeiten schien es uns, daß möglicherweise die Gewinnung von Ammoniakverbindungen der Metallpersulfate aussichtsreicher sein könnte, als die ihrer Hydrate. Im allgemeinen sind die Ammine weniger löslich, als die entsprechenden Hydrate und daher leichter im festen Zustande isolierbar. Dies konnten wir denn auch für die Persulfate bestätigen. Wir erhielten aus den Lösungen von Zink-, Cadmium-, Nickel- und Kupfersulfat durch Einwirkung von Ammoniak folgende kristallisierte Verbindungen:

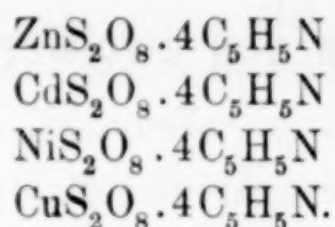


<sup>1</sup> Aus dem Italienischen übersetzt von R. J. MEYER-Berlin.

<sup>2</sup> MARSHALL, *Journ. Chem. Soc.* 1891, 771.



Bei Ersatz des Ammoniaks durch Pyridin ließen sich die folgenden Verbindungen in reinem kristallisierten Zustande gewinnen:

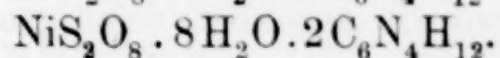
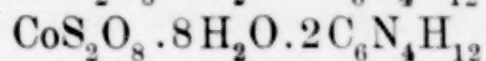
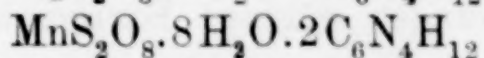
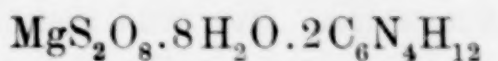


Wie vorausszusehen war, lassen sich dagegen die Persulfate des Mangans und Kobalts nicht in der Form ihrer Ammoniak- oder Pyridinverbindungen in analoger Weise isolieren. Die Oxydation der Mangano- und Kobaltosalze durch Überschwefelsäure verläuft zwar in neutraler oder saurer Lösung ziemlich langsam, dagegen sehr schnell in alkalischer Lösung. Wir erhielten aus der ammoniakalischen Lösung von Kobaltopersulfat das bereits von S. M. JÖRGENSEN<sup>1</sup> beschriebene Kobaltiammin von der Formel  $[\text{Co} \cdot 6\text{NH}_3]_2(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{S}_2\text{O}_8$ ; aus der des Manganopersulfats fiel nur Mangandioxydhydrat aus. Dagegen glückte es uns Mangano- und Kobaltopersulfat durch Anlagerung von Hexamethylentetrammin im festen Zustande zu gewinnen. Bei Gelegenheit einiger früherer Untersuchungen<sup>2</sup> machten wir die Erfahrung, daß diese Base sich mit vielen Metallsalzen (Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd) in eigentümlicher und von der des Ammoniaks und des Pyridins gänzlich verschiedener Weise verbindet. Während die letztgenannten Basen das Wasser in den Salzhydraten substituieren, erhöht das Hexamethylentetrammin stets den Hydrationsgrad der Salze, mit denen es sich verbindet. Es bildet z. B. mit Kobaltchlorid eine Verbindung  $\text{CoCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{C}_6\text{N}_4\text{H}_{12}$ , deren Färbung an die des Hydrats  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  erinnert. Auf Grund dieser Tatsache und im Zusammenhang mit anderen Überlegungen, wurden wir zu der Auffassung geführt, daß in den Hexamethylentetrammin-Verbindungen um das Zentralmetallatom Wassermoleküle koordiniert sind, wie im Hydrat und daß die organische Base in der äußeren Sphäre des Moleküls, wahrscheinlich zusammen mit einem Teile des Wassers, gebunden ist. Die Hexamethylentetramminverbindungen sind, außer durch ihr höheres Wassergehalt, auch durch ihre im Vergleich zu den entsprechenden Hydraten geringere Löslichkeit charakterisiert. Auf Grund dieser Eigenschaft ließen wir Hexamethylentetrammin auf Lösungen der Persulfate von

<sup>1</sup> S. M. JÖRGENSEN, *Z. anorg. Chem.* **17** (1898), 459.

<sup>2</sup> *Rendic. Acad. Lincei* **19** (1910), 584; **20** (1911), 119. 161. 164.

Magnesium, Mangan, Kobalt und Nickel reagieren und erhielten folgende kristallisierte Verbindungen:



Während die Ammoniakverbindung des Nickelpersulfats blauviolett und die Pyridinverbindung hellblau ist, ist die Hexamethylentetramminverbindung grün, wie die einfachen Nickelsalzhydrate. Die Verbindung  $\text{CoS}_2\text{O}_8 \cdot 8\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{C}_6\text{N}_4\text{H}_{12}$  hat dieselbe Färbung wie die Kobaltosalzhydrate. In den Amminen- und Pyridinverbindungen der Persulfate hat man auf Grund der Theorie von WERNER anzunehmen, daß die Moleküle dieser Basen an das Zentralmetallatom koordiniert sind. Dagegen besitzen die Hexamethylentetramminverbindungen unseres Erachtens eine abweichende Konstitution. In ihnen ist das Zentralmetallatom wahrscheinlich umgeben von Wassermolekülen wie in den Salzhydraten.

Wir bemerken schliesslich, daß die hier beschriebenen vier Persulfat-Hexamethylentetramminverbindungen bei vollkommen analoger Zusammensetzung auch vollkommen isomorph sind, da sie Mischkristalle in allen Verhältnissen bilden.

## Experimenteller Teil.

### Ammoniakverbindungen.

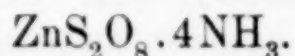
Zur Darstellung der Ammine der Zn-, Cd-, Ni- und Cu-Persulfate ist es nicht erforderlich, von den reinen Lösungen der Persulfate auszugehen — diese erhält man durch Einwirkung der berechneten Menge Bariumpersulfat auf die Lösungen der entsprechenden Sulfate —, es genügt vielmehr eine konzentrierte Lösung von Ammoniumpersulfat (2 Mol) zu einer stark ammoniakalischen und konzentrierten Lösung des Metallsulfats (1 Mol) zuzufügen, da die Persulfatammine erheblich weniger löslich sind, als die entsprechenden Sulfatammine und das Ammoniumpersulfat. Es ist nicht ratsam, das Ammoniumpersulfat zusammen mit dem Metallsulfat aufzulösen und dann Ammoniak zuzufügen, weil so — besonders beim Nickel und Zink — schwer lösliche Doppelsulfate entstehen. Die Persulfatammine fallen als kristallinische Niederschläge aus. Sie werden abgesaugt, mit konzentriertem Ammoniak gewaschen und dann zwischen



Filtrierpapier getrocknet. Sie verlieren sämtlich mehr oder weniger schnell Ammoniak und enthalten nach einigen Tagen nur noch einen Teil ihres aktiven Sauerstoffs. Sie sind löslich in Wasser. In ihren frisch bereiteten Lösungen erzeugt Bariumchlorid nur eine leichte Trübung. Nach einiger Zeit scheidet sich aus den Lösungen ein basisches Salz aus und sie enthalten dann grofse Mengen von Sulfat.

Alle diese Verbindungen explodieren beim starken Erhitzen oder durch Schlag. Aus einer sauren Lösung von Alkalijodid machen sie Jod frei. Sie geben ferner alle die Reaktionen der Alkalipersulfate. Der aktive Sauerstoff wurde nach der Methode von LE BLANC und ECKARDT<sup>1</sup> bestimmt, das Ammoniak durch Destillation mit Natronlauge. Vorher mufs jedoch die Überschwefelsäure mit Ferrosulfat reduziert werden, um eine partielle Oxydation des Ammoniaks während der Destillation zu vermeiden. Der Schwefel wurde als Bariumsulfat bestimmt nach vorhergehender Zersetzung der Überschwefelsäure durch längeres Kochen mit Natronlauge.

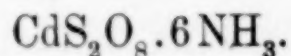
#### Zinkpersulfat-4-Ammoniak.



Die Verbindung scheidet sich nur aus sehr konzentrierten Lösungen ziemlich langsam ab und bildet gut ausgebildete durchsichtige Prismen.

	Berechnet:	Gefunden:
Zn	20.08	19.73
S	19.70	19.67
N	17.21	16.94
O (aktiv)	4.91	4.87

#### Cadmiumpersulfat-6-Ammoniak.



Weifser pulveriger Niederschlag von mikroskopischen Kristallen. Bedeutend schwerer löslich und leichter erhältlich als die vorhergehende Verbindung. Riecht stark nach Ammoniak. In feuchter Atmosphäre wird das Ammoniak durch Wasser ersetzt.

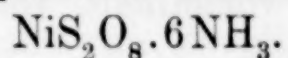
Die Analyse eines 2 Stunden lang auf Filtrierpapier getrockneten Produktes ergab folgende Resultate:

<sup>1</sup> Z. f. Elektrochem. 5, 355. — CH. A. PETERS und SETH. E. MOODY, Z. anorg. Chem. 29, 326.

	Gefunden:	Berechnet für	
		$\text{CdS}_2\text{O}_8 \cdot 6\text{NH}_3$ :	$\text{CdS}_2\text{O}_8 \cdot 5\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ :
Cd	27.9	27.64	27.57
S	15.87	15.77	15.73
N	18.43	20.67	17.18
O (aktiv)	3.94	3.93	3.92

In einer frisch bereiteten und noch feuchten Probe wurde das Verhältnis Cd : N bestimmt. Es wurden auf 25.18% Cadmium, 18.52% Stickstoff gefunden, d. h. auf 1 Atom Cadmium 5.9 Atome Stickstoff. Man darf daher die Bildung einer Verbindung mit 6 Molekülen Ammoniak annehmen. In einer anderen Probe, die 2 Tage lang in feuchter Atmosphäre aufbewahrt worden war, fand man das Verhältnis Cd : N = 1 : 3.5.

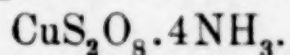
#### Nickelpersulfat-6-Ammoniak.



Hellblau-violett gefärbte Kristalle, die nach Ammoniak riechen. An feuchter Luft werden sie schwarz. Beim Aufbewahren im Exsikkator über Calciumoxyd werden sie erst grau, dann grün, indem ein Teil des Ammoniaks und der aktive Sauerstoff unter Bildung eines Doppelsulfats entweicht. Im Vakuum über Schwefelsäure nimmt die Verbindung eine schmutziggelbe Färbung an. In Wasser löst sie sich zunächst mit blauer Farbe, dann trübt sich die Lösung, wird dunkel und scheidet einen schwarzen Niederschlag von Nickeloxyd aus, der an den Wandungen des Glases festhaftet.

	Berechnet:	Gefunden:
Ni	16.62	16.37
S	18.17	18.02
N	23.81	23.22
O (aktiv)	4.53	4.39

#### Kupferpersulfat-4-Ammoniak.



Nadelförmige dunkelblau-violett gefärbte Kristalle. Die Verbindung ist an der Luft beständiger als die vorhergehenden. Beim Erhitzen explodiert sie heftig.

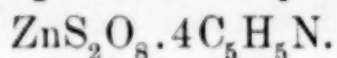
	Berechnet:	Gefunden:
Cu	19.63	19.37
S	19.81	19.74
N	17.31	17.23
O (aktiv)	4.94	4.21



### Pyridinverbindungen.

Die Darstellung dieser Verbindungen geschieht vollkommen analog der der Ammoniakverbindungen. Man fügt in der Kälte zur konzentrierten Lösung des Metallsulfats (1 Mol) Pyridin (8—10 Mol) und dann eine konzentrierte Lösung von Ammoniumpersulfat zu (2 Mol). Die Bestimmung des aktiven Sauerstoffs wird in den Ni-, Cd- und Zn-Verbindungen jodometrisch ausgeführt. Man läßt sie in der Kälte 24 Stunden lang mit einer mit Essigsäure angesäuerten Jodkaliumlösung stehen. In der Kupferverbindung wurde der aktive Sauerstoff nach der Methode von LE BLANC bestimmt. Wir konnten konstatieren, daß die Gegenwart des Pyridins, vorausgesetzt daß es absolut rein ist, die Titration des Ferrosulfats mit Permanganat nicht stört. Das Pyridin wurde mit Natronlauge abdestilliert und nach LANG<sup>1</sup> titriert. Es ist vorteilhaft, vorher die Überschwefelsäure mit Ferrosulfat zu reduzieren.

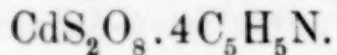
#### Zinkpersulfat-4-Pyridin.



Diese Verbindung ist leicht löslich; sie scheidet sich daher nur aus außerordentlich stark konzentrierten Lösungen langsam aus. Sie bildet glänzende prismatische Kriställchen. Bei der ziemlich schnell erfolgenden Zersetzung färbt sie sich gelb.

	Berechnet:	Gefunden:
Zn	11.39	11.49
S	11.18	11.50
N	9.77	9.23
O (aktiv)	2.80	2.37

#### Cadmiumpersulfat-4-Pyridin.

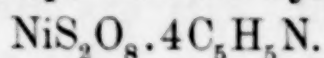


Die Verbindung bildet glänzende zugespitzte Nadeln; sie ist weniger leicht löslich als die vorhergehende.

	Berechnet:	Gefunden:
Cd	18.11	18.03
S	10.34	10.25
N	9.03	9.01
O (aktiv)	2.57	2.38

<sup>1</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 21, 1578.

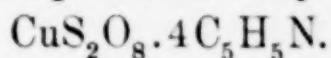
**Nickelpersulfat-4-Pyridin.**



Dünne mikroskopische Nadeln von hellblauer Farbe. Sie scheiden sich auch aus sehr konzentrierten Lösungen nur langsam aus.

	Berechnet:	Gefunden:
Ni	10.35	10.30
S	11.31	11.39
N	9.88	9.63
O (aktiv)	2.82	2.47

**Kupferpersulfat-4-Pyridin.**



Mikroskopische nadelförmige, zu Sternen oder Büscheln vereinigte Kristalle von blau-violetter Farbe. Diese Verbindung ist in Gegenwart eines Überschusses von Pyridin und Ammoniumpersulfat unlöslich.

	Berechnet:	Gefunden:
Cu	11.11	10.97
S	11.22	11.03
N	9.8	9.64
O (aktiv)	2.79	2.43

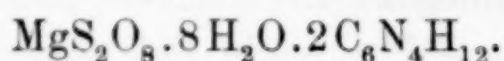
**Verbindungen mit Hexamethylentetrammin.**

Diese Verbindungen werden dargestellt, indem man zur konzentrierten Lösung des Metallsulfats (1 Mol) Hexamethylentetrammin (2 Mol) zufügt. Bildet sich dabei ein Niederschlag, so löst man ihn durch Zusatz von etwas Wasser. Man gibt dann in der Kälte eine gesättigte Lösung von Ammoniumpersulfat (2 Mol) zu. Die Verbindungen bilden sich im allgemeinen schnell, so daß die Flüssigkeit zu einem kristallinen Brei erstarrt. Verzögert sich die Abscheidung, so beschleunigt man sie durch kräftiges Rühren und Reiben der Glaswandungen mit einem Glasstabe. Man muß den kristallinen Niederschlag sofort nach der Abscheidung absaugen und mit Alkohol waschen. Es ist nämlich vorteilhaft diese Verbindungen möglichst kurze Zeit in Berührung mit der Mutterlauge zu lassen, da sie sich im feuchten Zustande schnell zersetzen, während sie trocken ziemlich beständig sind. Zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffs kann man die Methode von LE BLANC nicht anwenden, weil, wie bekannt, das Hexamethylentetrammin in saurer Lösung in der Wärme Formaldehyd abgibt. Die Bestimmung erfolgt vielmehr jodometrisch,



wie bei den Pyridinverbindungen beschrieben. Durch einen blinden Versuch wurde festgestellt, daß das Hexamethylentetrammin die jodometrische Bestimmung in der Kälte nicht stört. Der Stickstoff wurde, wie das Ammoniak, nach vorhergehender Hydrolyse durch längeres Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, bestimmt.

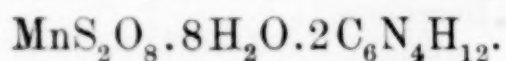
**Magnesiumpersulfat-8-Hydrat-2-Hexamethylentetrammin.**



Farblose seidige Schuppen.

	Berechnet:	Gefunden:
Mg	3.79	3.65
S	10.01	9.87
N	17.49	17.36
O (aktiv)	2.52	2.23

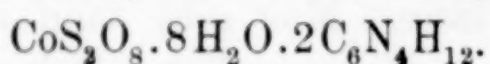
**Manganpersulfat-8-Hydrat-2-Hexamethylentetrammin.**



Farblose kristallinische Schuppen.

	Berechnet:	Gefunden:
Mn	8.18	8.30
S	9.55	9.65
N	16.69	16.29
O (aktiv)	2.38	2.07

**Kobaltpersulfat-8-Hydrat-2-Hexamethylentetrammin.**

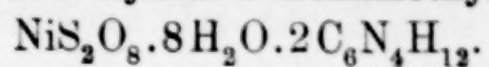


Rosa gefärbte kristallinische Schuppen. Der Isomorphismus dieser Verbindung mit den vorhergehenden wurde nach der Methode von RETGERS<sup>1</sup> festgestellt. Stellt man die Magnesium- und die Manganverbindung bei Gegenwart von Kobaltsulfat dar, so erhält man homogene, je nach der Menge des vorhandenen Kobalts mehr oder weniger rosa gefärbte Kristalle.

	Berechnet:	Gefunden:
Co	8.73	8.59
S	9.49	9.52—9.24
N	16.59	16.69
O (aktiv)	2.37	2.29

<sup>1</sup> RETGERS, *Zeitschr. phys. Chem.* 8, 6.

**Nickelpersulfat-8-Hydrat-2-Hexamethylentetrammin.**



Grüne Schuppen. Bildet Mischkristalle mit den vorhergehenden Verbindungen.

	Berechnet:	Gefunden:
Ni	8.69	8.42
S	9.50	9.23
N	16.60	16.46
O (aktiv)	2.37	2.26

*Ferrara, Istituto Chimico dell' Università.*

Bei der Redaktion eingegangen am 1. Juni 1911.



## Über die Struktur des Gels der Kieselsäure. Theorie der Entwässerung.

Von

RICHARD ZSIGMONDY.

Mit 8 Figuren im Text.

Schon frühzeitig hat die Eigenschaft des Tabaschir, eines dem Pflanzenreich entstammenden, durchsichtigen Gels der Kieselsäure, beim Befeuchten und nachträglichen Eintrocknen vorübergehend weiß zu werden (Umschlag von VAN BEMMELEN), ferner seine Eigenschaft, beim Einwerfen in Wasser explosionsartig zu zerspringen, die Aufmerksamkeit der Forscher auf sich gezogen. So befassen sich BREWSTER,<sup>1</sup> CHRISTIANSEN,<sup>2</sup> COHN<sup>3</sup> hauptsächlich mit der Untersuchung der optischen und anderen Eigenschaften des Tabaschir, während die durchaus ähnlichen des künstlich hergestellten Gels der Kieselsäure u. a. von KÜHN,<sup>4</sup> MASCHKE,<sup>5</sup> VAN BEMMELEN<sup>6</sup> näher studiert worden sind.

Wohl alle Forscher sind darin einig, daß das Gel der Kieselsäure von Poren durchsetzt sein müsse, und mehrfach ist das Volum seiner Hohlräume bestimmt worden.<sup>7</sup> Auch daß das Volum der in dem getrockneten Kieselgel enthaltenen Luft ein Mehrfaches des Volumens der Hohlräume selbst betragen kann, ist von VAN BEMMELEN festgestellt worden.

<sup>1</sup> D. BREWSTER, *Schweigg. Journ. Chem. u. Phys.* **29** (1820), 411—429; **52** (1828), 412—426.

<sup>2</sup> C. CHRISTIANSEN, *Ann. Phys. u. Chem.* **259** (1885), 298—305; **260** (1885), 439—446.

<sup>3</sup> F. COHN, *Beiträge zur Biologie der Pflanzen* **4** (1887), 365—407.

<sup>4</sup> H. KÜHN, *Journ. prakt. Chem.* **59** (1853), 1—6.

<sup>5</sup> O. MASCHKE, *Zeitschr. d. deutsch. geolog. Ges.* **1855**, 434; *Ann. Phys. u. Chem.* **221** (1872), 549—578; **222** (1872), 90—111.

<sup>6</sup> J. M. VAN BEMMELEN, *Z. anorg. Chem.* **13** (1896), 233—356; **18** (1898) 98—146.

<sup>7</sup> Von BREWSTER zu 69—72 %, von CHRISTIANSEN zu 71 % und von COHN zu 74.3 % für Tabaschir (zitiert nach BÜTSCHLI); von VAN BEMMELEN zu 42 bis 55 % für das künstliche Gel der Kieselsäure.

Zum Verständnis des Folgenden ist erforderlich vorzuschicken, daß das trockene Gel der Kieselsäure gewöhnlich glasartig durchsichtig aussieht, nach völliger Durchtränkung mit Wasser und anderen Flüssigkeiten gleichfalls glasartig durchsichtig, daß aber während des Verdunstens der Flüssigkeit vorübergehend Trübung im Gel der Kieselsäure auftritt (Umschlag), die so dicht wird, daß das Gel sogar kreideweiß erscheinen kann.

Nach BREWSTER ist diese Trübung im Umschlag zurückzuführen auf Bekleidung der Porenwände des Tabaschir mit Wasser und auf die damit verbundene Zerstreuung des Lichtes beim Übertritt von Wasser in Luft.

Nach MASCHKE (1872) ist gleichfalls die Porosität der Grund dieser Erscheinung. „Sind die Poren durch Abdunsten des Wassers nur zum Teil gefüllt, so müssen ähnliche optische Erscheinungen wie bei jeder Schaumbildung eintreten.“<sup>1</sup>

Bezüglich der Porosität des trockenen Gels sind wohl alle Forscher einig, nicht aber bezüglich der Größe der vorhandenen Heterogenität. Nach COHN ist dieselbe sehr fein, was schon daraus hervorgeht, daß dieser Forscher 1887 die NÄGELISCHE Mizellartheorie auf das Gel der Kieselsäure anwandte, die auch von VAN BEMMELEN 1896 zur Erklärung der bei der Entwässerung und Wiederwässerung auftretenden Erscheinungen herangezogen wurde.

Im Gegensatz dazu steht die Auffassung von O. BÜTSCHLI, der auf Grund eingehender mikroskopischer Untersuchungen zu der Überzeugung gelangt ist, daß das trockene Gel der Kieselsäure Hohlräume von mikroskopischer Größe enthält.<sup>2</sup>

Wir verdanken BÜTSCHLI eine sehr gründliche Bearbeitung dieses Gegenstandes mit eingehender kritischer Beleuchtung der einschlägigen Literatur.<sup>3</sup>

BÜTSCHLI korrigiert zunächst verschiedene Ansichten älterer Forscher, unter anderen die VAN BEMMELENS, nach welcher der Umschlag zurückzuführen sei auf eine neue Koagulation, eine Umwälzung im Bau des Gels. Er zeigt dann in Übereinstimmung mit anderen Beobachtern, daß das Gel der Kieselsäure weder im luft-erfüllten, noch im vollständig flüssigkeitsgetränkten Zustande im

<sup>1</sup> MASCHKE, l. c.

<sup>2</sup> BÜTSCHLI, Untersuchungen über die Mikrostruktur künstlicher und natürlicher Kieselsäuregallerten, Heidelberg 1900, S. 294.

<sup>3</sup> BÜTSCHLI, l. c.



Mikroskop Strukturen erkennen lasse und gibt den Weg an, wie man zur Sichtbarmachung von mikroskopischen Strukturen gelangen kann.

Vorübergehend erhält man solche Strukturen, wenn man das trockene Gel befeuchtet und wieder eintrocknen läßt. Dann werden im Moment des Umschlags Wabenstrukturen sichtbar, die aber bei kleinen Splittern, wie sie für die mikroskopische Untersuchung gebraucht werden, allzusehnell verschwinden. Um sie dauernd sichtbar zu machen, wendet BÜTSCHLI einen Kunstgriff an: Er befeuchtet das Gel mit einem Gemisch von leicht- und schwerflüchtigen Flüssigkeiten, z. B. Chloroform und Zedernholzöl, und läßt die leichtflüchtige Flüssigkeit verdunsten. Die schwerflüchtige bleibt zurück und macht die Strukturen sichtbar.

BÜTSCHLI hat auf diese Weise Strukturen sowohl im künstlichen Gel der Kieselsäure wie im natürlichen sichtbar gemacht und seiner Monographie eine Reihe schöner Photographien derartiger Strukturen beigelegt.

Nach BÜTSCHLI handelt es sich hier meist um mikroskopische Wabenstrukturen, die nach seiner Auffassung im Gel bereits vorgebildet sind. Das Gel enthält also nach ihm schon mikroskopische Hohlräume, deren Wände (aus Kieselsäure) zu fein sind, um im Mikroskop wahrgenommen werden zu können. Verdickt man aber dieselben mit Flüssigkeit, so heben sie sich genügend stark vom luftgefüllten Hohlraum ab, und können nunmehr gesehen werden.

BÜTSCHLI bestimmt den Durchmesser der Hohlräumchen zu  $1-1.5\ \mu$  und berechnet unter gewissen Voraussetzungen den Durchmesser der Wabenwände zu  $0.2-0.3\ \mu$ , nimmt jedoch an, daß die wahre Dicke der Wände erheblich kleiner ist.

Der Gründlichkeit und Kritik, mit der BÜTSCHLI den von ihm bearbeiteten Gegenstand behandelt hat, ist es wohl zuzuschreiben, daß seine Auffassung weitgehend anerkannt ist, wie sie auch VAN BEMMELEN in seinen späteren Arbeiten adoptiert hat.

Mir erschien es seit langem sehr unwahrscheinlich, daß ein ungetrübtes, trockenes Gel der Kieselsäure luftgefüllte Hohlräume von  $1-1.5\ \mu$  Durchmesser enthalten sollte. Solche Hohlräume würden wahre Riesengebilde darstellen im Vergleich zu den Teilchengrößen, die wir gewohnt sind, in klaren Kolloidlösungen anzutreffen.

Sind die Brechungsexponenten der dispersen Phase und des Dispersionsmittels einigermaßen voneinander verschieden, so erscheinen die dispersen Systeme äußerst stark getrübt (Kaolin- und

Tonsuspensionen, Ölemulsionen usw.), selbst bei geringem Gehalt an zerteilter Materie.

Eine viel weitergehende Zerteilung ist erforderlich, um zu klaren Kolloidlösungen zu gelangen.

Ein lufterfüllter Schaum von  $\text{SiO}_2$  mit Hohlräumchen von  $1 \mu$  Durchmesser müßte, selbst wenn die Wabenwände erheblich dünner wären als  $0.2 \mu$ , wegen der Beugung und Reflexion des Lichtes an den Grenzflächen ganz weiß opak erscheinen und im Ultramikroskop blendend helle Heterogenitäten aufweisen.

Die ultramikroskopische Untersuchung zeigt nun, daß die trockenen Hydrogele zuweilen deutliche Submikronen enthalten, zuweilen aber fast optisch leer erscheinen. Dies deutet auf eine außerordentlich viel feinere Struktur als die von BÜTSCHLI beschriebene hin.

Ein klares trockenes Gel mit lichtschwachen Submikronen und Amikronen nahm, im Exsikkator der Einwirkung von Benzoldämpfen ausgesetzt, bis zu 37% seines Trockengewichtes Benzol auf und erschien dann vollkommen klar und optisch leer.

Beim Verdunsten des Benzols an der Luft konnte Verfasser folgendes feststellen: Zunächst Auftreten eines schwachen, immer stärker werdenden Lichtkegels, allmähliches Auftreten von Submikronen, die nicht gezählt werden konnten und so hell wurden, daß sie die Nachbarteilchen bestrahlten; allmähliches Abblenden der Helligkeit des Lichtkegels.

Die Anordnung der Submikronen war äußerst dicht und ganz ähnlich wie die bei Rubingläsern mit Teilchen an der Grenze der Wahrnehmbarkeit<sup>1</sup>; hier wie dort Heterogenität der Verteilung und eine Teilchengestalt, die auf Anhäufung von Amikronen schließen läßt.

Das Licht war linear polarisiert, und der Kegel konnte durch Drehen des Nikols zum Verschwinden gebracht werden, abermals ein Beweis für die Feinheit der Heterogenität.

Die Erscheinungen im Umschlag erklären sich einfach in folgender Weise. Die Kieselsäure-Luftmischung ist wegen der Feinheit der Hohlräume der Hauptsache nach amikroskopisch, nahezu optisch leer, nur einzelne dichtere oder weniger dichte Anhäufungen der Kieselsäure lassen sich als lichtschwache Submikronen im trockenen Präparat erkennen.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> H. SIEDENTOPF und R. ZSIGMONDY, *Ann. Phys.* [4] 10 (1903), 1—39.

<sup>2</sup> Vielleicht auch etwas größere Hohlräume oder Kieselsäurekriställchen, event. auch Verunreinigungen des Gels.



Der Brechungsexponent der amikroskopischen Mischung von Kieselsäure-Benzol liegt zwischen dem des Benzol und der Kieselsäure.<sup>1</sup>

Beim Eintrocknen des Benzolgels entwickeln sich nun im Innern der Kieselsäure unzählige winzige Hohlräume, die mit Benzoldampf oder einem Benzolluftgemisch erfüllt sind.

In dem Masse, als Benzol verdampft, breiten sich die Hohlräume aus und füllen die amikroskopischen Kanäle der Nachbarschaft mit

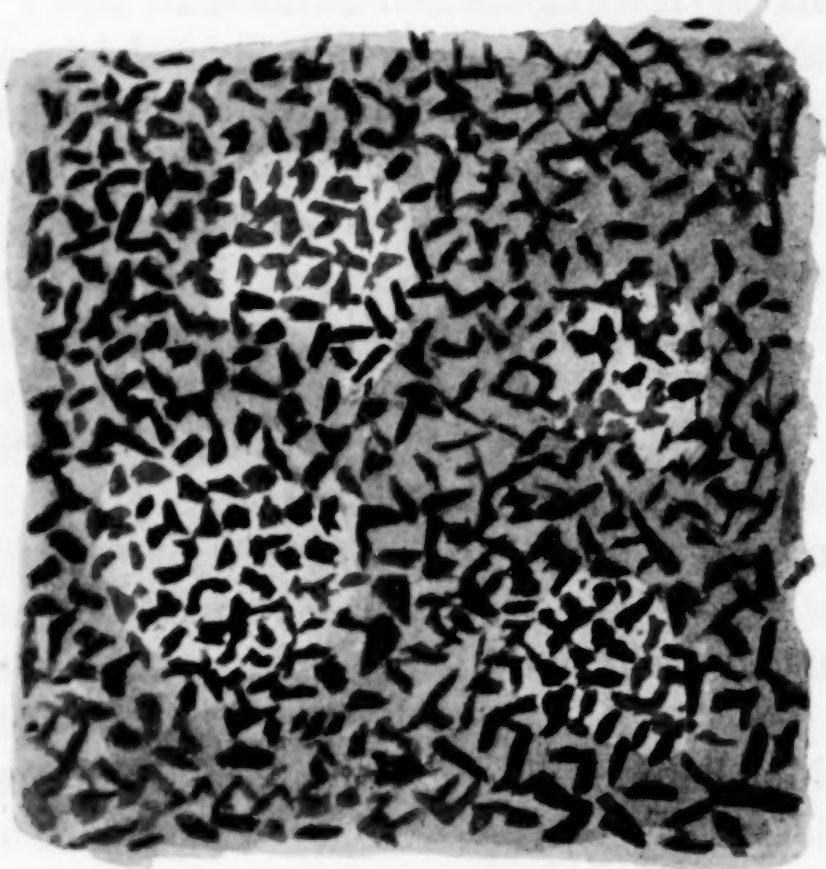


Fig. 1.

Submikroskopische Luftblasen im Gel der Kieselsäure.

- $\text{SiO}_2$ -Amikronen.
- Luft im Gel.
- ▒ Benzol im Gel.

Gas (Luft und Benzoldampf). Es bildet sich ein ultramikroskopisches Gemisch Gas-Kieselsäure, aber dieses hat einen anderen Brechungsexponenten als das umgebende Gemisch Benzol-Kieselsäure. Es beugt daher als Ganzes Licht ab und kann, wenn der gaserfüllte Raum groß genug ist, auch als Submikron wahrgenommen werden. Zur Veranschaulichung dieser Vorstellung diene die schematische Fig. 1.

Die gaserfüllten Hohlräume im Kieselskelett werden unregelmäßig wachsen; es können mehrere zu einem zusammentreten, und

<sup>1</sup> D. BREWSTER, *Philos. Transact.* 1819 II, 283. — *Schweigg. Journ. Chem. u. Phys.* 29 (1820), 411—429.

wenn sie groß genug sind, als Waben der mikroskopischen Beobachtung zugänglich werden. Die Wabenwände bestehen nach dieser Auffassung im wesentlichen aus benzolgetränkter Kieselsäure, die BÜTSCHLISCHEN Hohlräume im wesentlichen aus gaserfüllter Kieselsäure.<sup>1</sup>

Mit dieser Auffassung steht eine Beobachtung von Herrn BACHMANN<sup>2</sup> vollkommen im Einklang. BACHMANN sah an einem geeigneten mit Benzol getränkten Gel der Kieselsäure während des Verdampfens des Benzols im Ultramikroskop einen fortwährenden Wechsel des ultramikroskopischen Bildes. Massenhaft Submikronen entstanden und verschwanden vor den Augen des Beobachters; Anhäufungen von Amikronen erschienen in deutlichen Umrissen, deren Gestalt fortwährend wechselte. Verfasser konnte sich von der Richtigkeit dieser Beobachtung überzeugen. Man hatte in der Tat das Bild lebhafter Beweglichkeit und Veränderlichkeit vor sich.

Diese Veränderlichkeit ist auf das allmähliche Zurückweichen des Benzols und die damit verbundenen Änderungen der Verteilung von Flüssigkeit und Dampf in amikroskopischen Kanälen zurückzuführen. Mit dem Verdampfen des Benzols verliert sich wiederum die künstlich hervorgerufene, gröbere Heterogenität, und man erhält wieder das ursprüngliche, lichtschwache Bild im Ultramikroskop, das, wie erwähnt, noch nicht der wirklich vorhandenen feinsten Struktur entspricht.

Aus allem Angeführten ergibt sich, daß die BÜTSCHLISCHE Wabenstruktur keineswegs die wahre, feinste Struktur des Gels der Kieselsäure darstellt, sondern das Bild einer gröberen Heterogenität der Anhäufung von Flüssigkeit in einem ganz von amikroskopischen Hohlräumen durchsetzten Konglomerat von Kieselsäureamikronen.

#### **Entwässerung der Kieselsäure bei stufenweise vermindertem Dampfdruck.**

Über das Verhalten der Hydrogele der Kieselsäure bei der Entwässerung hat VAN BEMMELEN<sup>3</sup> eingehende und wichtige Untersuchungen durchgeführt.

<sup>1</sup> Die Wabenstruktur kann natürlich auch noch anders, etwas komplizierter gedacht werden.

<sup>2</sup> W. BACHMANN, Inaugural-Dissertation, Göttingen 1911.

<sup>3</sup> VAN BEMMELEN, *Z. anorg. Chem.* 13 (1897), 233—356; 59 (1903), 225 bis 247; 62 (1909), 1—23.



VAN BEMMELEN bringt die Kieselsäure in Exsikkatoren, die mit Schwefelsäure verschiedener Konzentration versehen sind. Er hat etwa 36 verschiedene Konzentrationen der Schwefelsäure angewendet und so Abstufungen der Dampfspannung des Wassers erzielt zwischen 12.7 mm, der Tension des Wasserdampfes bei der Versuchstemperatur, und der Dampfspannung 0 über konzentrierter Schwefelsäure. Die Hydrogele wurden in den Gasraum der Exsikkatoren gebracht zunächst über die verdünnteste Schwefelsäure, allmählich über konzentriertere, und bei jedem einzelnen Versuch wurde gewartet, bis die

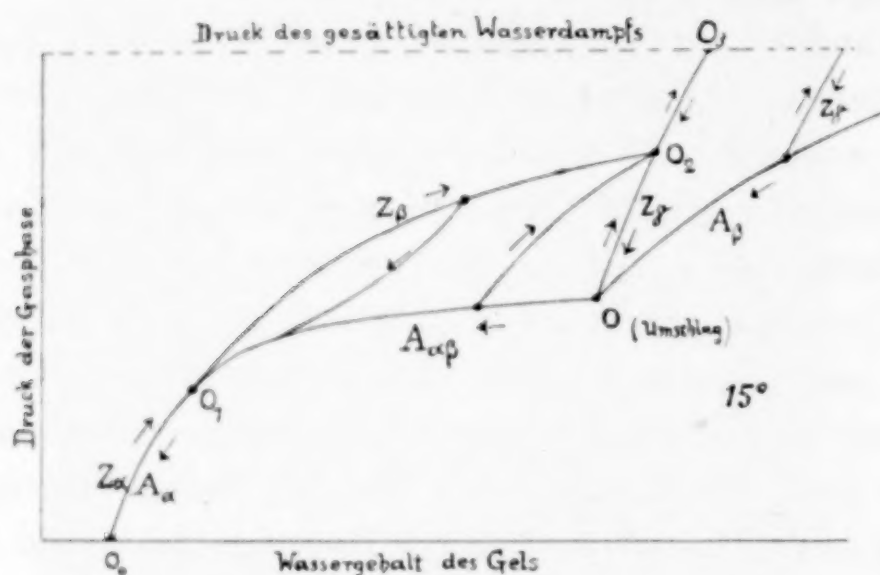


Fig. 2.

Schematische Kurve nach VAN BEMMELEN.

Gewichtsabnahme des Hydrogels von einem Tage zum anderen eine unmerkliche wurde.

Es ergab sich, daß der allgemeine Gang der Entwässerung sehr verschieden ausfällt je nach der Bereitungsweise, der Vorgeschichte und dem Alter des Hydrogels. Der gewöhnliche Gang der Entwässerung ist schematisch in Fig. 2 angedeutet.

Die Dampfspannung nimmt zunächst längs der Kurve  $A_\beta$  ab, während gleichzeitig das Volum des Hydrogels sich nach Maßgabe der Wasserabgabe verringert. In Punkt  $O$ , dem „Umschlagspunkt“, erhält die Kurve einen Knick. Längs des Kurventeils  $OO_1$  wird ein beträchtlicher Teil des Wassers bei nahezu konstantem Druck abgegeben. Das Volumen der Kieselsäure bleibt trotz der Wasserabgabe annähernd konstant. Gleichzeitig macht sich noch eine eigentümliche Erscheinung bemerkbar: Das Hydrogel trübt sich, wird porzellanartig weiß und klärt sich allmählich wieder; in Punkt  $O_1$  ist es wieder vollständig klar geworden. Die weitere Entwässerung bis zu einem geringen Wassergehalt, der erst durch

Glühen ausgetrieben werden kann, erfolgt längs der Kurve  $A_\alpha$ . Es ist sehr bemerkenswert, daß die Entwässerung längs der Kurve  $A_\beta$  vollständig irreversibel verläuft derart, daß man bei der Wiederwässerung ganz neue Kurven erhält, die in  $Z_\gamma$  dargestellt sind. Hingegen ist das Kurvenstück  $O_0 O_1$  vollständig reversibel; die Wiederwässerungskurve  $Z_\alpha$  fällt mit der Entwässerungskurve zusammen. Ganz eigentümlich ist das Verhalten im Kurvenstück  $O O_1$ . Jeder Punkt dieses Kurvenstückes kann durch geeignete Wiederwässerung und darauf folgende Entwässerung beliebig oft erreicht werden. Von  $O_0$  aus z. B. durch Wiederwässerung längs des Kurvenstückes  $Z_\alpha Z_\beta$  und Wiederwässerung längs  $Z_\gamma$ , nicht aber längs der Entwässerungskurve  $O_0 O_1 O$ .

Aus dem Umstand, daß der Punkt  $O$  öfter bei 2 Mol. Wasser auf 1 Mol. Kieselsäure, der Punkt  $O_1$  bei 1 Mol. Wasser liegt, könnte man schließen, daß es sich hier um Zersetzung von Hydraten handelt. Die Dampfspannung im Punkt  $O$  würde der Zersetzungsspannung des Orthohydrats entsprechen, und die Trübung dem Auftreten einer neuen Phase. Dieser Auffassung des Vorganges widersprechen u. a. zahlreiche Kurven VAN BEMMELENS, aus welchen hervorgeht, daß der Umschlag nicht immer bei 2 Mol. Wasser einsetzt, sondern bei 1.5—3.0, daß ferner der Punkt  $O_1$  öfter zwischen 0.5 und 1 liegt.

Schon VAN BEMMELEN hat sich daher gegen die Annahme einer Zersetzung von Hydraten ausgesprochen. Entscheidend scheint mir aber die Tatsache zu sein, daß die Wasserabgabe längs  $O O_1$  auf Entleerung der im Gel vorgebildeten Hohlräume zurückzuführen ist, daß man eben diese Hohlräume nachträglich mit Alkohol, Benzol, Benzin, ja mit jeder beliebigen Flüssigkeit füllen kann, und daß man bei der abermaligen Eintrocknung gleichfalls die Erscheinungen des Umschlages beobachten kann.

Eine Frage, welche für die Beurteilung des Gels der Kieselsäure von größter Wichtigkeit ist, betrifft aber die Größe dieser Hohlräume.

Über die ultramikroskopische Struktur des Gels ist schon einiges mitgeteilt: Daraus ergibt sich, daß die Struktur eine sehr feine sein muß. Aus der schnellen vollständigen Durchtränkbarkeit ergibt sich ferner, daß das Hydrogel von untereinander zusammenhängenden Poren durchsetzt sein muß.

Führt man die Dampfdruckerniedrigung des Wassers im Hydrogel der Kieselsäure auf das Vorhandensein von außerordentlich feinen Kapillaren zurück, so läßt sich unter der Annahme, daß die Ge-



setze der Kapillarität für diese sehr feinen Hohlräume noch gelten, ein ungefährender Anhalt über die GröÙe derselben gewinnen.

Nach dieser Formel:<sup>1</sup>

$$p_B - p_0 = \frac{\rho_B}{\rho_A - \rho_B} \cdot T_{AB} \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

berechnet sich für eine Dampfdruckerniedrigung von 6 mm ein Kapillardurchmesser von ungefähr 5  $\mu$ . Erfolgt der Umschlag des Hydrogels also bei einem Dampfdruck von etwa 6.5 mm, so würde den Kapillaren ein Durchmesser von etwa 5  $\mu$  entsprechen. Eine derartige Feinheit der Hohlräume steht durchaus im Einklang mit den übrigen Eigenschaften des Hydrogels der Kieselsäure, insbesondere mit den optischen, und mit Beobachtungen beim Durchtränken des trockenen Gels.

#### Anwendung der Kapillaritätslehre auf den Entwässerungsvorgang.

Die Erkenntnis, daß das Gel der Kieselsäure eine viel feinere Struktur hat, als von BÜTSCHLI<sup>2</sup> angenommen wird, eröffnet die Möglichkeit, die Eigentümlichkeiten der Kurven VAN BEMMELENS auf bekannte Gesetze der Kapillaritätstheorie zurückzuführen.<sup>3</sup>

Zum besseren Verständnis des Folgenden seien hier einige Fundamentalserscheinungen der Kapillaritätslehre in Erinnerung gebracht.<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Hierin bedeutet:

$p_0$  den Sättigungsdruck über der ebenen Flüssigkeit;

$p_B$  den Druck des im Gleichgewicht mit der Flüssigkeit befindlichen Dampfes über einer Stelle der Flüssigkeit, welche nach dem Dampf zu die mittlere Krümmung  $\frac{1}{2} \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$  zeigt;

$T_{AB}$  die Oberflächenspannung;

$\rho_A$  und  $\rho_B$  die Dichten der Flüssigkeit resp. des Dampfes;

(vgl. MINKOWSKI, Encyklopädie d. mathematischen Wiss. V 1, Heft 4, S. 571, Leipzig 1907). Die Formel gilt für zylindrische Kapillaren. Diese Gestalt entspricht wahrscheinlich nicht der wirklich vorhandenen, kann aber in erster Annäherung der Rechnung zugrunde gelegt werden in der Weise, daß man  $R_1 = R_2$  setzt, und dieses gleich dem Halbmesser der Kapillare.

<sup>2</sup> BÜTSCHLI selbst (Über den Bau quellbarer Körper usw., Göttingen 1896, S. 45; Untersuchungen über die Mikrostruktur usw., S. 342) spricht davon, daß die Wabenwände porös sein könnten.

<sup>3</sup> Einen Versuch in dieser Richtung hat schon H. FREUNDLICH (Kapillarchemie, Leipzig 1909, S. 486 ff.) gemacht, allerdings ganz auf der BÜTSCHLISCHEN Theorie vom Gel der Kieselsäure fußend.

<sup>4</sup> Ausführlicheres bei MINKOWSKI, l. c. und in Lehrbüchern der Physik, z. B. E. RIECKE, III. A., Bd. I, Leipzig 1905.

I. Eine die Kapillare benetzende Flüssigkeit bildet einen nach dem Dampfraum konkaven Meniskus aus (Fig. 3). Infolge des durch die Oberflächenspannung auf die darunter befindliche Flüssigkeit ausgeübten Zuges steigt die Flüssigkeit in der Kapillare empor. Der nach oben gerichtete Zug von der Gröfse  $2 \pi r T$  ist gleich dem Gewicht der gehobenen Flüssigkeit  $r^2 \pi h \sigma$ , worin  $T$  die Oberflächenspannung,  $h$  die Steighöhe,  $\sigma$  das spezifische Gewicht der Flüssigkeit bedeutet.<sup>1</sup> Daraus ergibt sich

$$h = \frac{2 T}{r \sigma}.$$

Die Formel gilt nur für vollkommen benetzende Flüssigkeiten und enge zylindrische Kapillaren. Dann ist der Krümmungsradius der Grenzfläche (Flüssigkeit-Luft) gleich dem Radius der Röhre.

Für Wasser würde in Kapillaren von  $5 \mu$  Durchmesser eine theoretische Steighöhe von mehreren Kilometern resultieren.

Wird der Krümmungsradius sehr klein und die Steighöhe daher sehr groß, so verdampft die Flüssigkeit unter merklich geringerem Druck als bei ebener Begrenzung. Die Dampfdruckerniedrigung läßt sich aus der S. 364 gegebenen Formel<sup>2</sup> berechnen.

II. Ist die Benetzung unvollkommen, so bildet sich ein von Null abweichender Randwinkel aus; der Krümmungsradius wird größer als der Kapillarahbmesser. Dementsprechend ist die Steighöhe eine kleinere und der Dampfdruck erhöht sich (wichtig für die Beurteilung der Wiederwässerungskurve!).

III. Die Oberflächenspannung übt überall, wo ein gegen den Gasraum konkaver Meniskus ausgebildet wird, eine Zugwirkung auf die darunter befindliche Flüssigkeit aus. Die Folge dieses Zuges ist eben der kapillare Aufstieg der Flüssigkeit. Einen gleich großen,

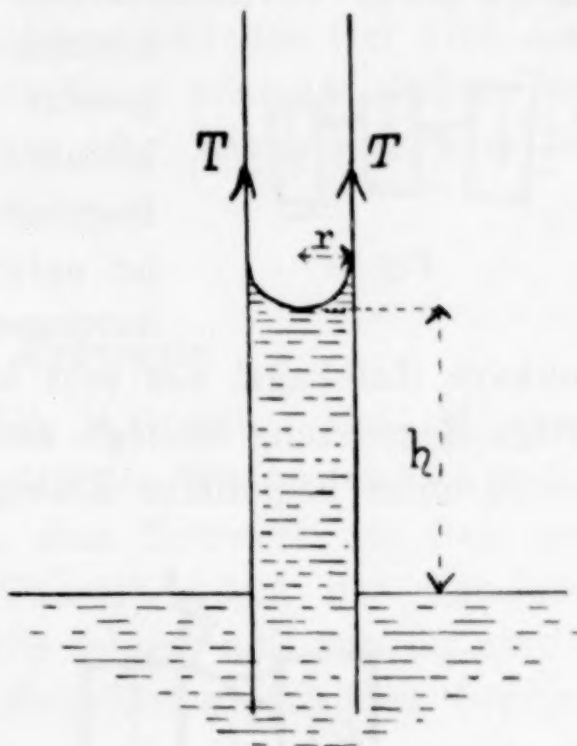


Fig. 3.

<sup>1</sup> E. RIECKE, l. c., S. 283.

<sup>2</sup> Nach derselben Formel läßt sich auch die Dampfdruckerhöhung der Tropfen von konvexer Oberfläche berechnen. Darauf beruht bekanntlich das Wachstum größerer Tropfen auf Kosten der kleineren. (Vgl. Lord KELVIN, *Proc. Roy. Soc.* 7 (1870), 63—68)



aber entgegengesetzt gerichteten Zug, also einen Druck erfährt die Kapillare selbst. Er ist bei vertikaler Kapillare gleich dem Gewicht der gehobenen Flüssigkeit und nach abwärts gerichtet.

IV. Das Angeführte genügt zum Verständnis der Entwässerungs-isotherme. Wir betrachten zunächst das Gel im Kurventeil  $OO_1O_2O$ , also das bis zum Punkt  $O$  eingetrocknete, verfestigte und im Bau nicht mehr veränderliche Hydrogel der Kieselsäure. Wir



Fig. 4.

können uns dasselbe im Punkte  $O$  zusammengesetzt denken aus einer Unzahl äußerst kleiner, flüssigkeitserfüllter Kapillaren. Die Begrenzung der Flüssigkeit in jeder Kapillare ist entsprechend der Kleinheit der Kapillardurchmesser eine nach dem Dampfraum

konkave Halbkugel von sehr kleinem Krümmungsradius. Eine derartige Begrenzung bedingt nach I. eine mächtige Zugwirkung auf die darunter befindliche Flüssigkeit nach außen, deren Gröfse sich

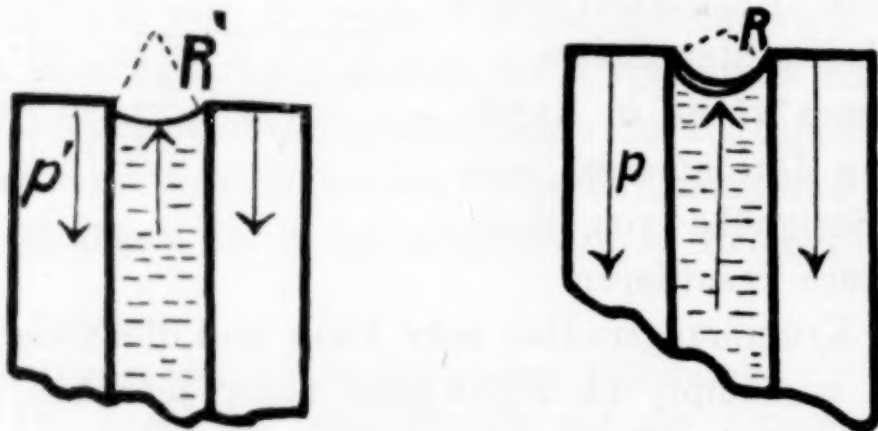


Fig. 5.

$$R < R' \quad \text{und} \quad p > p'$$

aus der kapillaren Steighöhe berechnen läßt, und gemäß III. eine Druckwirkung auf die sie begrenzenden Wände in entgegengesetztem Sinne (Fig. 4). Die letztere wird die Gelwände (Kieselsäure-Amikronen) gegeneinander pressen, also eine Kontraktion des Gels bewirken, die erstere das Auftreten von Luftbläschen im Innern des Gels begünstigen. Nach den Ausführungen S. 360 beruht die Trübung im Umschlag auf dem massenhaften Auftreten von Luftbläschen im Innern des Gels.

V. Der Zustand des Gels in  $O$  ist also charakterisiert durch das Vorhandensein einer Dilatation der eingeschlossenen Flüssigkeit und einer Kompression der sie einschließenden Kieselsäure.

Die Kompression des Kieselsäuregerüsts und die Dilatation der Flüssigkeit hängen nun ganz von dem Krümmungsradius  $R$

der Flüssigkeitsoberfläche ab (Fig. 5). Beide sind sehr groß bei kleinem  $R$ , sie verschwinden hingegen bei ebener Begrenzung. Wird daher durch Zufuhr von sehr wenig Wasser der Krümmungsradius der Grenzfläche stark vergrößert, so ändert das sehr viel in den Spannungsverhältnissen des Hydrogels: Es bedeutet eine große Entlastung der Spannung, also der Kompression der Kieselsäure und der Dilatation der Flüssigkeit. Das Gelgerüst wird sich etwas ausdehnen, die Flüssigkeit sich kontrahieren und das Gel wird eine entsprechende Wassermenge noch aufnehmen können. (Diese Verhältnisse sind wichtig zur Beurteilung der Kurven  $Z_\gamma$  und der Wiederwässerung von  $O_2$  bis  $O_3$ ).

#### Entwässerung des Hydrogels.

Das meiste Wasser bis ca. 6 Mol.  $H_2O$  auf 1 Mol.  $SiO_2$  verdampft unter normaler Tension des gesättigten Wasserdampfes (wahrscheinlich handelt es sich um das in dem Netzwerk des Gels eingeschlossene, anfangs abpressbare Wasser). Aus der Tensionsabnahme von ca. 6 Mol.  $H_2O$  an würde folgen, daß von da ab das Wasser in den Kapillaren konkave Menisken auszubilden beginnt. Aus den Dampfdruckerniedrigungen kann aber längs  $A_\beta$  nicht auf den Durchmesser der Kapillaren geschlossen werden, weil das Gel noch nicht Volumkonstanz erreicht hat, sich also während des Eintrocknens fortwährend verändert.

Erst wenn die Gelwände sich verfestigt haben, das Gel sich bei weiterem Austrocknen nicht mehr zusammenzieht, kann unter Annahme zylindrischer Hohlräume obige Formel angewendet werden. Dann läßt der Dampfdruck im Umschlag Rückschlüsse auf die Größe der Hohlräume zu.

Entwässerung im Teil  $O O_1$ . Wie schon BÜTSCHLI beobachtet hat, und wie aus der ultramikroskopischen Beobachtung S. 359 hervorgeht, erfolgt das Eintrocknen gewöhnlich nicht von außen nach innen, sondern derart, daß flüssigkeitsfreie Hohlräume im Innern entstehen, und zwar gleichzeitig an vielen Stellen.

Es darf angenommen werden, daß das Wasser im Punkt  $O$  an der Oberfläche Menisken von einem Krümmungsradius ausgebildet hat, der dem Dampfdruck der Gasphase entspricht (Fig. 6).

Menisken von solcher Gestalt bedingen, entsprechend der Steighöhe von mehreren Kilometern, eine mächtige Zugwirkung auf die darunter befindliche Flüssigkeitsschicht. Die Folge davon wird das



Auftreten von Luft<sup>1</sup> im Innern der Flüssigkeit sein (vergleichbar dem Aufschäumen von gasgesättigten Flüssigkeiten bei Druckentlastung).

Der horizontale Verlauf der Entwässerungskurve in  $O O_1$  deutet an, daß die Krümmungsradien der Menisken im Innern des Gels ungefähr gleich sind oder nur um wenig gröfser, als die an der Oberfläche, von welchen aus die Verdunstung der Flüssigkeit erfolgt.

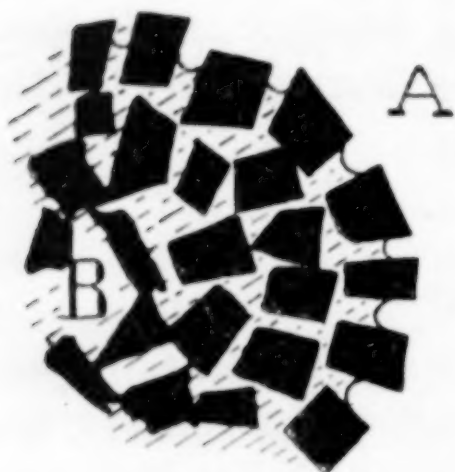


Fig. 6.

A – Oberfläche des Gels.  
B – Inneres des Gels.

Kurventeil  $O_1 O_0$ . Im Punkt  $O_1$  sind die Kapillaren im wesentlichen entleert, und es handelt sich längs  $O_1 O_0$  nur mehr um adsorbiertes<sup>2</sup> oder in der Gelsubstanz gelöstes Wasser, falls das Gel aus  $SiO_2$  besteht.

Wollte man das Wasser in diesem Kurventeil als Hydratwasser ansehen, so ließe sich der Gang der Entwässerung erklären unter der Annahme, daß das Hydrat und Kieselsäureanhydrid eine feste Lösung bilden, ähnlich wie manche wasserhaltige, kristallisierte Mineralien (Natrolith, Phakolit u. a.) nach TAMMANN<sup>3</sup>

als feste Lösungen aufzufassen sind.

Wie schon erwähnt, ist die Entwässerung in diesem Teil vollkommen reversibel und die Gleichgewichte stellen sich verhältnismäßig schnell ein.<sup>4</sup>

#### Wiederwässerung des Hydrogels. Füllung der Kapillaren.

Die Kurve der Wiederwässerung  $O_1 O_2$  hat einen anderen Verlauf als die Entwässerungskurve.

Die Erklärung dieser Abweichung dürfte wohl in folgendem gefunden werden: Es ist eine bekannte und leicht zu reproduzierende Erfahrung, daß das Wasser in unbenetzten Röhren nicht so hoch aufsteigt wie in benetzten und beim Anstieg in ersteren einen Meniskus von größerem Krümmungsradius ausbildet als in letzteren. Diesem größeren Krümmungsradius entspricht aber ein höherer Dampfdruck. Nehmen wir an, daß Ähnliches bei der Wiederwässerung

<sup>1</sup> Das Hydrogel enthält beträchtliche Mengen Luft absorbiert, die bei Druckentlastung zu Bläschenbildung Veranlassung geben.

<sup>2</sup> Vgl. H. FREUNDLICH, Kapillarchemie, S. 491.

<sup>3</sup> G. TAMMANN, *Zeitschr. phys. Chem.* 27 (1898), 323–336.

<sup>4</sup> VAN BEMMEL, *Z. anorg. Chem.* 13 (1897), 258.

der Gele eintritt, so müßte die Füllung der Kapillaren unter höherem Druck erfolgen als die Entwässerung, bei welcher die Wände durch die zurücktretende Flüssigkeit, soweit dieselbe reicht, benetzt sind. Tatsächlich erfolgt die Wiederwässerung bei höherem Druck.

Die einfachste Erklärung der Hysteresis im Gebiet  $O O_1 O_2 O$  scheint mir also darin zu bestehen, daß die Krümmungsradien der Menisken bei der Wiederwässerung größer sind, als bei der Entwässerung.<sup>1</sup> Die mindere Benetzung bei der Wiederwässerung könnte auf Wirkung der adsorbierten Luft zurückgeführt werden. Es sind aber noch andere Erklärungen der Hysteresis möglich.<sup>2</sup>

Im Punkte  $O_2$  sind die Kapillaren wieder gefüllt, aber bei höherem Dampfdruck, als dem Umschlag entspricht, da bei der Wiederwässerung zufolge der Voraussetzung die Krümmungsradien größer sind als im Umschlag. Nach (V) entspricht der geringeren Krümmung der Menisken eine Entlastung der Spannungen im Gel, und dementsprechend eine vermehrte Flüssigkeitsaufnahme. Tatsächlich liegt der Punkt  $O_2$  nicht nur höher als  $O$ , sondern auch nach rechts verschoben. Das Gel enthält also mehr Wasser, als im Punkte  $O$ .

Auch der Verlauf der  $\gamma$ -Kurve  $O_2 O_3$  erklärt sich ungezwungen aus der Änderung der Krümmungsradien. Da das Gel nicht quellbar ist, sondern nur kleine Volumänderungen innerhalb der Elastizitätsgrenze gestattet, so ist auch hier die Wasseraufnahme nach V zu erklären. Im Punkte  $O_3$  ist die Tension des Gels gleich der des ebenen Wasserspiegels. Die Begrenzung der Wasseroberfläche in den Kapillaren gegen den Gasraum muß daher eine ebene sein und die Kapillarspannung ist nach (V) verschwunden. Längs  $O_2 O_3$  werden die Spannungen im wassererfüllten Gel also aufgehoben und der Erweiterung des Gesamthohlraumes entspricht eine weitere geringfügige Wasseraufnahme.

Dieselbe Erklärung kann man für alle anderen  $Z_\gamma$ -Kurven geben und ihr nahezu geradliniger Verlauf spricht für die Richtigkeit der gemachten Voraussetzung.

#### Irreversible Zustandsänderungen. (Kurve $A\beta$ .)

Bei der Entwässerung des Hydrogels der Kieselsäure längs  $A\beta$  treten uns zwei Fragen von Wichtigkeit entgegen:

<sup>1</sup> Auf diese Erklärung der Hysteresis wurde ich von Herrn Privatdozenten Dr. v. KÁRMÁN aufmerksam gemacht, dem ich auch für Durchsicht dieser Arbeit sehr verbunden bin.

<sup>2</sup> Vgl. FREUNDLICH, Kapillarchemie.



1. die Frage — Warum kann die  $A_\beta$ -Kurve nicht in entgegengesetztem Sinne durchlaufen werden?

2. die Frage nach der Natur der irreversiblen Änderungen im Bau des Gels, die längs  $A_\beta$ , also so lange das Gel noch nicht fest geworden ist, mit der Zeit eintreten. Wie weiter unten gezeigt wird, hat VAN BEMMELEN festgestellt, daß eine monate- oder jahrelange Alterung des Gels bei konstantem Dampfdruck stets Änderung der Lage und Länge des Kurvenstücks  $O O_1$  herbeiführt. (Fig. 7.)

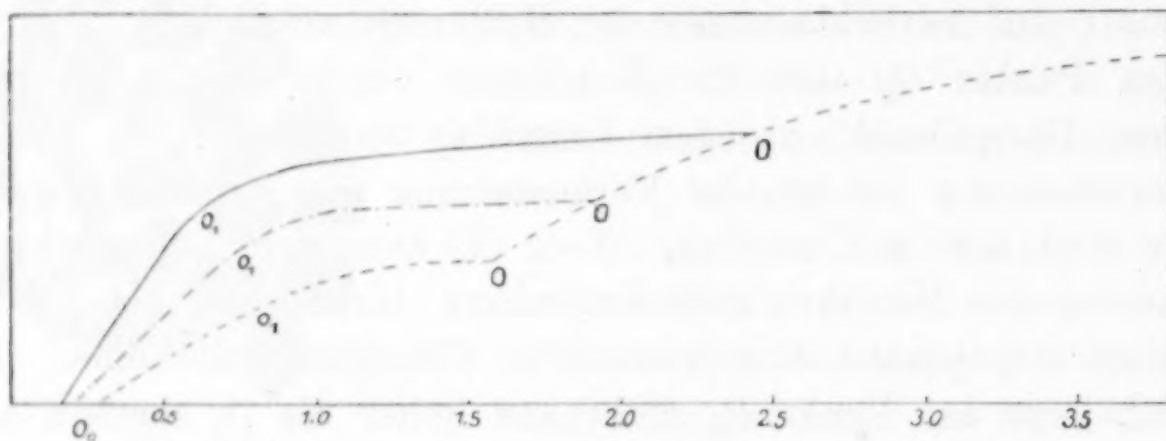


Fig. 7.

— — — — — Gel  $A_1$  (frisch)    - - - - - 8 Monate alt    . . . . .  $2\frac{1}{2}$  Jahre alt.

Was die erste Frage anlangt, so sind zurzeit noch verschiedene Erklärungsmöglichkeiten vorhanden; ihre Beantwortung erfordert noch eingehendes Studium.

Die zweite Frage scheint schon eher einer Beantwortung zugänglich zu sein. Beim Versuch einer Erklärung der zeitlichen Veränderungen des Gelbaues müssen jedenfalls zwei Vorgänge in Betracht gezogen werden, die in der Kolloidchemie überall eine große Rolle spielen: die Teilchenvereinigung, ähnlich der bei der Koagulation der Metallkolloide auftretenden,<sup>1</sup> dann die Vergrößerung von Ultramikronen auf Kosten kleinerer, also Teilchenwachstum eventuell durch Kristallisation.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Bei der Koagulation der Kieselsäure tritt keine so weit gehende Lostrennung vom Wasser ein, wie bei den Metallkolloiden. Betrachtet man die Amikronen im Gel der Kieselsäure als durch Wasserhüllen voneinander getrennt, so ist noch ein weiter Spielraum für das Zusammentreten derselben unter Durchbrechung der Wasserhüllen gegeben.

<sup>2</sup> Das Auftreten von Kieselsäurekriställchen im Gel der Kieselsäure bei höheren Temperaturen ist schon mehrfach beobachtet worden. Auch bei gewöhnlicher Temperatur wird zweifellos Kristallisation eintreten können, nur erfolgt vermutlich das Wachstum so langsam, daß die Kristalle im Verlauf einiger Monate oder Jahre noch nicht das mikroskopische Gebiet erreichen.

Beide Vorgänge müssen zu einer Vergrößerung der Hohlräume und zu einer Verfestigung des Gelgerüsts führen, wenn sie unter Bedingungen erfolgen, bei welchen das Gesamtvolum der Kieselsäure annähernd konstant erhalten wird, also bei Aufbewahrung unter Wasser oder bei konstantem Dampfdruck.

Einfluß der Alterung. Wenn bei langem Aufbewahren eines Gels unter Wasser oder bei konstantem Dampfdruck Kristallisationsprozesse oder dergl. zu einer Erweiterung der Hohlräume führen, so muß der Dampfdruck im Umschlag bei derartig gealterten Gelen größer sein als bei frischen. Dies ist, wie aus Fig. 7<sup>1</sup> ersichtlich, tatsächlich der Fall, je älter das Hydrogel, um so höher liegt der Umschlag.

Die Alterung des Gels erfolgte hier bei Aufbewahrung unter gesättigtem Wasserdampf.

#### Volumen der Luft in den Hohlräumen.

VAN BEMMELEN<sup>2</sup> fand folgende spezifische Gewichte der trockenen Hydrogele:

$A_1$ (frisch)	Nr. 107	. . .	1.17
$A_1$ 6 Monate alt	Nr. 105	. . .	1.05
$A_1$ 5 Jahre alt	Nr. 106	. . .	0.9

Daraus und aus dem spezifischen Gewicht der Gelsubstanz selbst hat VAN BEMMELEN das Volum der Hohlräume auf 1 Volum Gelsubstanz berechnet und folgende Werte für das frische und gealterte Gel gefunden:

$A_1$ (frisch)	. . .	0.71
$A_1$ 6 Monate alt	. . .	0.94
$A_1$ 5 Jahre alt	. . .	1.25

Das Volum der adsorbierten Luft ist bedeutend größer als das der Hohlräume, woraus folgt, daß die Luft im Hydrogel verdichtet ist. Auf 1 Volum Hohlräume kommen folgende Volumina Luft von Normaldruck und Temperatur:

$A_1$ (frisch)	. . .	4.2
$A_1$ 6 Monate alt	. . .	2.65
$A$ 5 Jahre alt	. . .	2.0

<sup>1</sup> VAN BEMMELEN, *Z. anorg. Chem.* **13**, 345.

<sup>2</sup> VAN BEMMELEN, *Z. anorg. Chem.* **18**, 114—117.



Diese Zahlen sprechen dafür, daß eine Verringerung der Gesamtoberfläche der Gelteilchen durch Alterung herbeigeführt worden ist, denn je kleiner die Oberfläche, um so weniger Gas kann dieselbe durch Adsorption aufnehmen. Gleichzeitig sind aber, wie aus obigen Zahlen hervorgeht, die Hohlräume vergrößert. Es spricht dies sehr für das vorher erwähnte Heranwachsen von Ultramikronen auf Kosten kleinerer, etwa einem Kristallisationsprozefs vergleichbar.

### Einfluss des Glühens auf das Hydrogel der Kieselsäure.

Ein ganz schwaches Glühen des Hydrogels hat folgenden Einfluss auf die Wasseraufnahme desselben: Die Gröfse des Drucks, der beim Entwässern konstant bleibt, ändert sich wenig, aber das Konzentrationsintervall  $O O_1$  nimmt stark ab; stärkeres Glühen wirkt in ähnlichem Sinne, wie aus folgender Figur, die VAN BEMMELENS<sup>1</sup> Arbeit entnommen ist, zu ersehen ist. Bei starkem Glühen verliert schließlich das Hydrogel fast ganz seine Wasseraufnahmefähigkeit.

Nach BÜTSCHLI<sup>2</sup> ist ein Salzgehalt des Gels (der durch Auswaschen meist schwer zu entfernen ist), von Einfluss auf die Veränderungen beim Glühen. Während fast salzfreie Gelstücke sich im Innern kaum verändern, zeigen salzhaltige eine bemerkenswerte Veränderung, indem sie sich trüben und das Vermögen Wasser aufzunehmen einbüßen. Es konnte in solchen geglühten Stücken eine

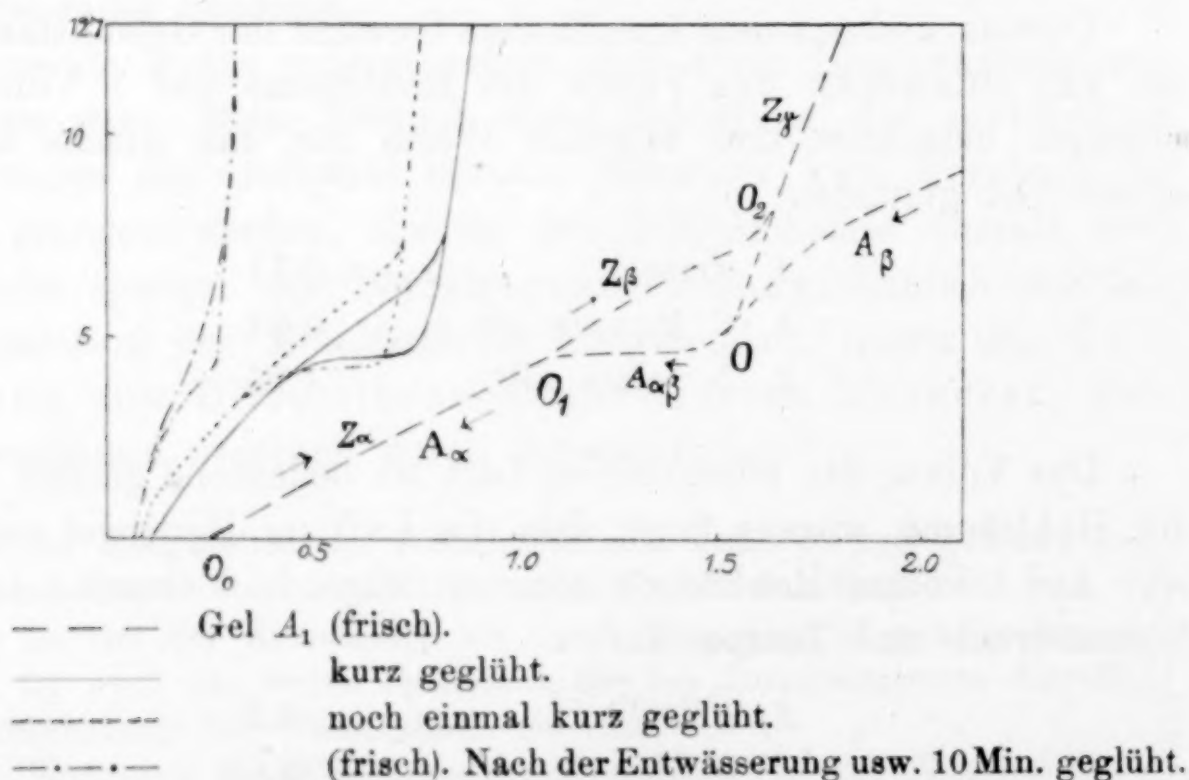


Fig. 8. Einfluss des Glühens.

<sup>1</sup> VAN BEMMELEN, *Z. anorg. Chem.* **13**, 350.

<sup>2</sup> O. BÜTSCHLI, *l. c.* S. 337.

sehr deutliche Wabenstruktur, bzw. die Ausbildung von Sphäriten nachgewiesen werden.

Auf Grund der Kurven und des mikroskopischen Befundes könnte man sich etwa folgendes Bild von den Vorgängen machen. Im Platintiegel werden die Gelstücke verschiedenen Temperaturen ausgesetzt; dabei sintern sie an den stärker erhitzten Stellen zusammen. Spuren von Alkalisalzen, die im Hydrogel meist enthalten sind, begünstigen den Vorgang.

An den weniger erhitzten Stellen oder an solchen, die ganz salzfrei sind, wird das Gelgewebe noch intakt bleiben, die Poren haben ihre ursprüngliche Gröfse, der Umschlag muß daher noch bei demselben Dampfdruck erfolgen, bei dem er früher eingetreten ist.<sup>1</sup> Da aber ein Teil der Poren vernichtet oder dem Dampfdruck entzogen ist, so kann im ganzen nicht so viel Wasser aufgenommen werden als vorher: Daher die Kurven mit dem verkürzten Umschlag bei annähernd gleichem Dampfdruck.

#### **Färbungen des Gels der Kieselsäure.**

Entsprechend der sehr grofsen Oberfläche des Gels der Kieselsäure hat dasselbe auch beträchtliches Adsorptionsvermögen, das am einfachsten im Verhalten gegen Farbstoffe demonstriert werden kann. Dabei zeigt sich, dafs saure Farbstoffe verhältnismäfsig schwach und reversibel adsorbiert werden, basische Stoffe dagegen sehr kräftig. Man könnte dies auf Bildung von salzartigen Verbindungen der Kieselsäure mit den Farbbasen zurückführen; gegen diese Auffassung spricht aber, dafs die Kohle und zahlreiche andere Adsorbentien sich gegen basische Farbstoffe ganz ähnlich verhalten. Die mit Fuchsin, Methylviolett, Malachitgrün erhaltenen Färbungen sind zuweilen auferordentlich intensiv und können durch Auswaschen nicht entfernt werden. Die Färbungen mit saueren Farbstoffen hingegen lassen sich durch Waschen nahezu vollständig entfernen, auch die mit Kongorot.

Das Verhalten des trockenen Gels gegen Hydrosole. Wie oben ausführlich gezeigt wurde, ist das trockene Gel der Kieselsäure von auferordentlich feinen Poren durchsetzt. Damit steht in Zusammenhang seine Fähigkeit, sich schnell mit Wasser

---

<sup>1</sup> Die geringfügige Erniedrigung des Umschlages läfst allerdings auf ein wenn auch unbedeutendes Einschrumpfen der Poren schliessen.



zu durchtränken, Kristalloide ungehindert passieren zu lassen, sich mit diffundierenden Farbstoffen anzufärben, jedoch Kolloidteilchen den Eintritt in das Gelgerüst zu verwehren. Verfasser hat mit getrockneten glasklaren Stücken Kieselsäure-Versuche angestellt, die beweisen, daß man das trockene Gel der Kieselsäure ähnlich wie ein Ultrafilter zur Trennung von Dispersionsmittel und disperser Phase verwenden kann.

In verdünnte Fuchsinlösungen geworfen nahmen sie den Farbstoff ganz rapid auf. Kolloidlösungen dagegen gaben ihr Wasser an die trockenen Gelstücke ab, die dasselbe wie ein Schwamm aufsogen, wobei die Oberfläche der Gelstücke mit einer halbfesten Kolloidschicht bedeckt wurde.

Ein Gelstückchen in 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub>ige Lösung von kolloidalem Silber eingetaucht und sofort aus der Lösung entfernt, zeigte momentan auf seiner Oberfläche einen lebhaft glänzenden Silberspiegel.

Benzopurpurin blieb auf der Oberfläche und drang höchstens in die Spalten des Gels ein, nicht aber in die Hauptmasse.

Ebenso wurden Karmin und kolloidales Eisenoxyd an der Oberfläche gespeichert, ohne in das Innere zu dringen.

Da bei diesen Versuchen das Hydrogel in kleinere Stücke zerspringt, ist es zweckmäßig, die Beobachtungen bei 20—30facher Vergrößerung unter dem Mikroskop anzustellen und den Überschuss des Hydrosols mit Wasser, Alkohol u. dgl. zu entfernen.

#### **Mikroskopische Beobachtung des Durchtränkens der Gelstücke.**

Beobachtet man das Verhalten eines trockenen Gels der Kieselsäure unter Wasser bei ca. 20facher Vergrößerung, so kann man eine Reihe interessanter Erscheinungen wahrnehmen. Gewöhnlich zerspringt nach wenigen Augenblicken das Hydrogel in eine Anzahl kleinerer Stücke.<sup>1</sup> Das Wasser dringt anfangs rapid, später langsamer in das Innere der Kieselsäure ein, die dort befindliche Luft immer mehr zusammendrängend und komprimierend, bis schließlich, wenn nicht neuerdings Zersprengung eintritt, Luftblasen lebhaft durch gebildete Risse entweichen.

Da sowohl die wassergetränkte wie die lufthaltige Kieselsäure vollkommen durchsichtig bleiben, sich aber weitgehend durch ihren

<sup>1</sup> Wie schon BÜTSCHLI richtig bemerkt, ist das Zerspringen in erster Linie auf Spannungen im Gel zurückzuführen. In zweiter Linie kommt hier aber auch die Kompression der eingeschlossenen Luft mit in Betracht.

Brechungsexponenten unterscheiden, so hat man Gelegenheit, die Erscheinung ungehindert zu verfolgen. Die luftgefüllte Kieselsäure erscheint wie eine Luftblase in einem stärker brechenden Medium; sie verkleinert sich allmählich bis auf einen geringen Bruchteil ihres ursprünglichen Volumens, und schließlich tritt Entweichen der Luft durch Spalten oder Zerspringen ein, das gleichfalls von lebhafter Gasentwicklung begleitet ist.

Noch bequemer kann man das Eindringen von Benzin (oder Benzol) beobachten. Seiner geringeren Oberflächenspannung entsprechend dringt es weniger heftig als das Wasser in die Kapillaren ein, und die Gelstücke bleiben meist ganz oder zerspringen nicht explosionsartig wie bei Einwirkung des Wassers.

#### Andere Theorien der Entwässerung.

Im vorangehenden Teil, S. 364—367, ist der Versuch gemacht worden, die Änderung des Dampfdrucks bei der Entwässerung des Gels der Kieselsäure zu erklären auf Grund der Erkenntnis, daß dasselbe von mikroskopischen Hohlräumen durchsetzt ist, und unter Anwendung der Kapillaritätsgesetze auf diese Vorgänge.

Eine von der gegebenen in mehreren Punkten abweichende, in anderen übereinstimmende Erklärung derselben Vorgänge ist von FREUNDLICH in seiner Kapillarchemie gegeben worden.<sup>1</sup> FREUNDLICH stützt sich dabei auf die BÜTSCHLISCHE Auffassung des Gels der Kieselsäure.

Von Herrn Kollegen TAMMANN wurde ich auf eine von ihm schon früher vertretene Theorie der Entwässerungsisothermen aufmerksam gemacht, die allerdings das Vorhandensein von Hohlräumen nicht berücksichtigt, und deren wesentlicher Inhalt hier kurz mitgeteilt sei.

„Aus dem Druck-Konzentrationsdiagramm des Kieselsäuregels nach VAN BEMMELEN können folgende Schlüsse gezogen werden:

Da auf dem Kurvenstück  $A_\beta$  der Dampfdruck mit abnehmender Wassermenge sich kontinuierlich ändert, so liegen hier Zwei-Phasengleichgewichte vor; dasselbe gilt für das Kurvenstück  $A_\alpha$ . Dagegen ändert sich auf dem Kurvenstück  $A_{\alpha\beta}$  der Dampfdruck bei Änderung der Wassermenge im Gel nicht, woraus zu schließen ist, daß in diesem Gebiete ein Drei-Phasengleichgewicht vorliegt.

<sup>1</sup> H. FREUNDLICH, Kapillarchemie, Leipzig 1909, S. 488 und 493.



Da in dem System Kieselsäuregel — Wasserdampf, die eine Phase zweifellos Wasserdampf ist, so verhält sich das Gel in den Konzentrationsgebieten der Kurvenstücke  $A_\beta$  und  $A_\alpha$  wie eine Phase, in dem Konzentrationsgebiet des Kurvenstückes  $A_{\alpha\beta}$  ist es aber als aus zwei Phasen aufgebaut anzusprechen. In der Tat ist von VAN BEMMELEN nachgewiesen worden, daß, wenn der Druck des Kieselsäuregels unabhängig von der Zusammensetzung wird, das Gel sich trübt, während diese Trübung verschwindet, wenn der Druck auf den Kurvenstücken  $A_\alpha$ ,  $A_\beta$  und  $Z_\gamma$  sich bewegt. Das Trübwerden des Gels ist auf die Bildung einer neuen Phase im Gel selbst, wie bei der Verwitterung von kristallisierten Salzhydraten, zurückzuführen.

Aus dem Dampfdruckdiagramm des Kieselsäuregels ist auch die Zusammensetzung der beiden Phasen zu bestimmen; dieselben entsprechen bekanntlich den beiden Konzentrationsgrenzen, innerhalb deren der Druck des Systems konstant ist. Es ist bemerkenswert, daß die auf diese Weise ermittelten Zusammensetzungen der beiden Phasen unter gewissen Bedingungen den Formeln der Meta- und Orthokieselsäure ( $\text{SiO}_3\text{H}_2$  und  $\text{SiO}_4\text{H}_4$ ) entsprechen.“

Die S. 364—367 gegebene Theorie wie auch die vorstehende sind einer mehrfachen Prüfung zugänglich, die allerdings viel Zeit in Anspruch nimmt, und deren Resultate demgemäß erst später mitgeteilt werden können.

#### Zusammenfassung.

Aus der ultramikroskopischen Untersuchung des trockenen Gels der Kieselsäure ergibt sich, daß seine Struktur eine viel feinere ist, als von BÜTSCHLI angenommen wurde. — Der Bau des Gels ist im wesentlichen amikroskopisch.

Die amikroskopischen Hohlräume müssen untereinander im Zusammenhang stehen, da eine vollkommene Durchtränkung des Gels mit den verschiedensten Flüssigkeiten möglich ist.

Unter Voraussetzung der Gültigkeit der Kapillargesetze für sehr kleine Kapillaren wurde der Durchmesser der Hohlräume im Gel der Kieselsäure zu ca.  $5\ \mu$  berechnet für eine Dampfdruckerniedrigung von 6 mm.

In Übereinstimmung mit solch kleinen Abmessungen steht das optische Verhalten des Gels, ferner seine Verwendbarkeit als Ultrafilter.

Die Erscheinungen im Umschlag wurden ultramikroskopisch untersucht, und es wurde eine Erklärung ihres Zustandekommens gegeben.

Die Entwässerungs- und Wiederwässerungsisothermen VAN BEMMELENS fanden eine einfache Erklärung auf Grund der Annahme, daß die Verminderung der Dampfdruckspannung auf die Tensionsverminderung des Wassers in sehr kleinen Kapillaren zurückzuführen ist.

*Göttingen, Institut f. anorganische Chemie.*

Bei der Redaktion eingegangen am 2. Juni 1911.



## Neubestimmung des Verhältnisses der Molekulargewichte von Kaliumchlorat und Kaliumchlorid.

Von

ARTHUR STÄHLER und FRIEDRICH MEYER.

Mit 4 Figuren im Text.

### Geschichtliches.

Die Atomgewichte der meisten Grundstoffe gründen sich in experimenteller Hinsicht auf die Atomgewichte des Chlors und Silbers. Der Grund hierfür liegt darin, daß die Chloride der Elemente meist leicht zugänglich sind und sich glatt mit Silbernitrat in Silberchlorid überführen lassen, das ebenfalls sehr rein erhalten werden kann. Aus dieser Tatsache ergibt sich die wichtige Forderung, das Verhältnis der Atomgewichte von Chlor und Silber sowohl zueinander als zu dem des Sauerstoffs, der Grundeinheit, mit möglichst großer Genauigkeit festzustellen.

Der erste Teil dieser Aufgabe, die Bestimmung des Verhältnisses der Atomgewichte von Chlor und Silber zueinander, kann durch die ausgezeichneten Arbeiten von T. W. RICHARDS und seinen Mitarbeitern nach dem Stande unserer heutigen Experimentierkunst als gelöst betrachtet werden. Dagegen lagen für das Verhältnis des Atomgewichtes des Sauerstoffs zu dem des Chlors, und damit indirekt auch zu dem des Silbers bis vor kurzem nur ältere Arbeiten über die quantitative Zersetzung der Chlorate vor, unter denen die von STAS ausgeführten als die besten galten.

Als Ausgangsmaterial wurde bei diesen Untersuchungen meist das leicht umzukristallisierende Kaliumchlorat benutzt. Die ersten guten Analysen dieser Verbindung veröffentlichte BERZELIUS.<sup>1</sup> Er zersetzte trockenes Kaliumchlorat durch Erhitzen und suchte den hauptsächlichsten Fehler seiner Vorgänger, die auf die etwaige Verflüchtigung des während der Operation entstehenden Kaliumchlorids

<sup>1</sup> *Pogg. Ann.* 8 (1826), 17. Die früheren Arbeiten haben nur geschichtliches Interesse.

keine Rücksicht genommen hatten, durch verschiedene, hier nicht näher wiederzugebende Kunstgriffe zu vermeiden.

Die nächste Analysenreihe führt PENNY<sup>1</sup> aus, der das Salz mit starker Salzsäure eindampfte und das zurückbleibende Kaliumchlorid wog.

PELOUZE,<sup>2</sup> MARIGNAC,<sup>3</sup> GERHARDT<sup>4</sup> und MAUMENÉ<sup>5</sup> zerlegten das Chlorat nach dem Vorgang von BERZELIUS durch Erhitzen und wandten ebenfalls verschiedene Mittel zur Ermittlung der dabei verflüchtigten und vom Gasstrome mitgerissenen Substanzmenge an.

Als letzter folgte STAS<sup>6</sup> mit zwei verschiedenen Versuchsreihen. Er verwandelte das Kaliumchlorat sowohl durch bloßes Erhitzen, als auch nach der Methode von PENNY durch Behandeln mit starker Salzsäure in das Chlorid. STAS traf bei seiner Untersuchung alle erdenklichen Vorsichtsmafsregeln, so dafs ein Irrtum kaum möglich erschien.

Die in neuester Zeit insbesondere von RICHARDS und seinen Schülern über Atomgewichte ausgeführten Arbeiten haben nun trotz aller Bewunderung, die man den Methoden von STAS zollen mufs, dennoch Zweifel an der Richtigkeit des von letzterem für Chlor gefundenen Wertes entstehen lassen. Diesem Umstande sind auch die Versuche zuzuschreiben, die man neuerdings angestellt hat, das Atomgewicht des Chlors auf anderem Wege zu finden.

Hier ist zunächst zu erwähnen, dafs man, namentlich auf Anregung von D. BERTHELOT<sup>7</sup> versucht hat, das AVOGADROSche Prinzip für die Atomgewichtsbestimmung in der Weise nutzbar zu machen, dafs man unter Berücksichtigung der VAN DER WAALSSchen Gleichung exakte Gasdichtebestimmungen ausführte. Gerade für Chlor gibt jedoch, wegen dessen leichter Kondensierbarkeit, diese sonst recht brauchbare Methode etwas unsichere Werte.

Ferner haben, um das Problem zu lösen, GUYE und FLUSS<sup>8</sup> die vollständige Analyse von Nitrosylchlorid ausgeführt, sowie T. W. RICHARDS und H. H. WILLARD<sup>9</sup> das Verhältnis von Lithiumchlorid

<sup>1</sup> *Phil. Trans.* 1839, 20.

<sup>2</sup> *Compt. rend.* 15 (1842), 959.

<sup>3</sup> *Ann. Chim. Pharm.* 44 (1842), 18.

<sup>4</sup> *Compt. rend.* 21 (1845), 1280.

<sup>5</sup> *Ann. Chim. Phys.* [3] 18 (1846), 80.

<sup>6</sup> *Oeuvres Compl.* 1, 395—405.

<sup>7</sup> *Journ. Phys.* [3] 8 (1899), 263.

<sup>8</sup> *Journ. Chim. Phys.* 6 (1908), 732.

<sup>9</sup> *Z. anorg. Chem.* 66 (1910), 229.



zu Lithiumperchlorat sowie von Lithiumchlorid zu Silber und Silberchlorid bestimmt.

Trotz der großen Exaktheit, mit der die Messungen durchgeführt wurden, weichen die Resultate dieser neueren Arbeiten zwar nicht viel, aber doch soweit voneinander ab, daß das Atomgewicht des Chlors noch nicht als genügend festgelegt gelten kann.

Die im folgenden mitgeteilte Arbeit ist im Sommer 1907 auf Veranlassung des damaligen Austauschprofessors T. W. RICHARDS von STÄHLER begonnen und nach einigen Unterbrechungen von STÄHLER und MEYER zu Ende geführt worden. Der Zweck der Untersuchung war, durch eine neue exakte Bestimmung des Verhältnisses  $\text{KClO}_3 : \text{KCl}$  eine Entscheidung darüber zu bringen, welcher unter den verschiedenen Werten dem Chlor zukommt, und zugleich eine kritische Revision der oben erwähnten Arbeit von STAS zu liefern.

### Allgemeiner Arbeitsweg.

Die Fortschritte der modernen Atomgewichtsforscher gegenüber den Arbeiten von STAS und seinen Zeitgenossen sind zum Teil der vorsichtigen Auswahl des Gefäfs- und Analysenmaterials, zum Teil auch der Beachtung einer größeren Zahl, den älteren Forschern unbekannter physikalisch-chemischer Vorgänge zuzuschreiben.

Dies ist ausführlich in einem Vortrag „Neuere Untersuchungen über Atomgewichte“ von T. W. RICHARDS im Jahre 1907 in der Deutschen Chemischen Gesellschaft behandelt worden,<sup>1</sup> so daß hier nicht mehr darauf eingegangen werden soll.

In vorliegender Untersuchung wurde Kaliumchlorat unter Verwendung der Zentrifuge mehrfach umkristallisiert und durch Salzsäure in das Chlorid verwandelt.

Diese Methode hat vor der Zerlegung des Chlorats durch Erhitzen des trockenen Salzes einen großen Vorzug. Hierbei sind nämlich Verluste an Material fast unvermeidlich, da das entstehende Kaliumchlorid schon unterhalb Rotglut etwas flüchtig ist und auch das geschmolzene Chlorat-Chloridgemenge durch den entweichenden Sauerstoff zerstäubt und spurenweise in Form eines äußerst feinen, kaum kondensierbaren Nebels mit fortgeführt wird.

STAS hatte die Zersetzung des Chlorats derart vorgenommen, daß er das Salz in einem Glaskolben schmolz, wog, mit reinem

<sup>1</sup> Ber. 1907, 2767.

Wasser überschichtete und dann unter Kühlung mit Eis im Salzsäurestrom zersetzte. Die gasförmigen Reaktionsprodukte leitete er durch gläserne, mit Wasser beschickte Flaschen, um etwa vom Gasstrom mitgerissene Substanz zurückzuhalten. War die Zersetzung, die sich so vollzog, daß zum Schluß etwa die Hälfte des entstandenen Kaliumchlorids in ungelöster Form vorlag, beendet, so verdampfte er den Inhalt des Kolbens im Luftstrome zur Trockne. STAS konnte, da er mit Glasgefäßen arbeitete, das zurückgebliebene Kaliumchlorid nicht schmelzen. Er setzte daher zur Entfernung der noch stets darin vorhandenen Salzsäure eine vorher genau gewogene Menge Chlorat hinzu und erhitzte das Gemisch. Dabei wurde das neu hinzugefügte Chlorat zum Teil durch die noch vorhandene Salzsäure, zum Teil durch die Wirkung der Hitze in Chlorid übergeführt.

Bei kritischer Betrachtung dieser Arbeitsmethode vom Standpunkte der modernen Atomgewichtsforschung erkennt man sofort einige mögliche Fehlerquellen. STAS hat zwar das Chlorat vor der Wägung und vor der Zersetzung durch Salzsäure geschmolzen, wie das neuerdings bei der exakten Bestimmung des Gewichtes von Salzen mit Recht gefordert wird, jedoch weniger in der Absicht, das inkludierte Wasser zu entfernen, als vielmehr, um der beim Zersetzen des kristallisierten Salzes mit Chlorwasserstoff bestehenden Gefahr einer Explosion vorzubeugen. Während der Versuche zur Zersetzung des trockenen Chlorats durch bloßes Erhitzen hat er sich damit begnügt, das Salz bei etwa  $350^{\circ}$  im Luftstrome vor der Wägung zu trocknen.

Bei einer Nachprüfung fanden wir, daß sowohl das Trocknen bei  $350^{\circ}$  als auch das Schmelzen des Kaliumchlorats mit darauffolgender Wägung fehlerhaft war. Dieser Irrtum ist vielleicht der schwerste, den STAS bei seiner Arbeit begangen hat. STAS gibt an, daß man reines Kaliumchlorat unzersetzt schmelzen könnte, und stützt seine Angabe darauf, daß das bei  $350^{\circ}$  getrocknete Salz beim Schmelzen gewichtskonstant bleibt. Tatsächlich zeigt nach unseren Beobachtungen ein bei dieser Temperatur getrocknetes Salz nach dem Schmelzen nur eine äußerst geringe Gewichtsabnahme, das Chlorat ist aber trotzdem schon durch das Trocknen unter diesen Umständen weitgehend zersetzt worden, da es eine beträchtliche Menge Cl-Ion enthält (s. u.).

Der zweite Fehler von STAS war der, daß er nach beendeter Zersetzung des Chlorats durch Salzsäure einen Teil des Kaliumchlorids ungelöst zurückbehielt; denn dadurch entstand die Gefahr,



dafs von den Kristallen eingeschlossenes Chlorat der Zersetzung entgehen könnte.

STAS vermochte wegen des ihm zur Verfügung stehenden Gefäfs-materiales das Kaliumchlorid nicht zu schmelzen und war daher gezwungen, jenen Kunstgriff anzuwenden, durch Zugabe von Kaliumchlorat (etwa 2—5% des Chlorids) die Salzsäure, die er durch Erhitzen nicht vertreiben konnte, zu entfernen. Bei der geringen Menge Chlorat und der relativ niedrigen Temperatur, die er anwenden konnte, lief er Gefahr, dafs sein Kaliumchlorid zum Schluß neben Spuren Wasser immer noch Salzsäure und wahrscheinlich auch Chlorat enthielt. Wir konnten durch Verwendung von Quarzglas, das sich widerstandsfähig gegen geschmolzenes Kaliumchlorid erwies, diese Fehlerquelle vermeiden.

In aller Kürze ist demnach unsere von der STASSchen abweichende Arbeitsweise die folgende:

Reinstes, kristallisiertes Kaliumchlorat wurde bei gewöhnlicher Temperatur in einem geeigneten aus Quarzglas hergestellten Zersetzungsgefäfs getrocknet und gewogen, darauf durch Schmelzen des Chlorats im trocknen Luftstrome das inkludierte Wasser ausgetrieben und letzteres in einem Phosphorpentoxydrohr aufgefangen. Das Gewicht des kristallisierten Kaliumchlorats, vermindert um die Gewichtszunahme des Phosphorpentoxydrohres, ergab das Gewicht des wasserfreien Salzes in Luft. Das Zersetzungskölbchen wurde nun mit der nötigen Menge Wasser beschickt und die Reduktion des Chlorats durch Einleiten von reinem Salzsäuregas vorgenommen. Die gasförmigen Zersetzungsprodukte wurden nicht wie bei STAS durch Waschen mit Wasser von der mitgerissenen Substanz befreit, sondern wir kondensierten mit Hilfe von flüssiger Luft sämtliche aus dem Gefäfs entweichenden Gase in zwei Vorlagen aus Quarzglas, so dafs während des ganzen Prozesses keine merklichen Mengen Gas aus dem Apparat entweichen konnten, und daher alle mitgerissene Substanz sich in den Vorlagen finden mußte. Die salzsäurehaltige Chloridlösung wurde wie bei STAS im Luftstrom unterhalb der Siedetemperatur eingedampft. Das zurückbleibende Kaliumchlorid wurde von uns jedoch in einer Stickstoffatmosphäre zur Entfernung von Wasser und Salzsäure geschmolzen. Die sehr geringe, in den Vorlagen enthaltene Substanzmasse wurde, aus Gründen, die weiter unten näher angegeben werden, nach dem Verdampfen der Salzsäure durch Behandlung mit Überchlorsäure in

Kaliumperchlorat übergeführt und die daraus bestimmte Menge Chlorid zu der Hauptmenge gerechnet.

Die folgende Tabelle gibt alle Daten einer wirklich ausgeführten Bestimmung an:

KClO <sub>3</sub> kristallisiert (in Luft) .	12.45733 g
H <sub>2</sub> O . . . . .	0.01281 g (= 0.1025 %)
KClO <sub>3</sub> wasserfrei (in Luft) .	12.44452 g
KClO <sub>3</sub> wasserfrei (im Vakuum)	12.44913 g
KCl Hauptmenge (in Luft) .	7.56970 g
KCl Korrektur (in Luft) . .	0.00014 g
KCl (in Luft) . . . . .	7.56984 g
KCl (im Vakuum) . . . . .	7.57331 g

$$\frac{\text{KClO}_3}{\text{KCl}} = 1.643816.$$

Experimentelles.

### Ausgangsmaterial.

#### Herstellung reinsten Wassers.

Destilliertes Wasser (aus der Destillationsanlage des Instituts) wurde mit alkalischer Permanganatlösung, nach einem von Professor BRAUNER-Prag privatim gemachten Vorschlage, mehrere Tage im Sonnenlicht stehen gelassen und dann aus einem Richardskolben unter Verwendung eines Glaskühlers abdestilliert. Dieses Wasser war chlorfrei und konnte zu nephelometrischen Beobachtungen Verwendung finden. Da jedoch etwa vorhandenes Ammoniak das Wasser zur Kristallisation von Kaliumchlorat noch nicht geeignet erscheinen liefs, wurde es einer weiteren Destillation unter Zugabe einer kleinen Menge Kaliumbisulfat unterworfen, wobei, um das Wasser möglichst kieselsäurefrei zu halten, ein Kühler aus Zinn zur Verwendung gelangte. Damit nun auch die letzten mit dem Dampfstrom etwa herübergerissenen Teilchen von Kaliumbisulfat und Kieselsäure entfernt würden, wurde dieses Wasser noch einmal für sich durch einen Platinkühler destilliert. Nachdem der Destillationsapparat mehrere Stunden in Betrieb war, hinterliefsen 200 ccm des so gewonnenen Wassers nach dem Verdampfen in einer blanken Platinschale weder einen sichtbaren noch wägbaren Rückstand.

#### Kaliumchlorat.

Wir prüften zunächst die Frage, ob Kaliumchlorat frei von Kaliumchlorid bzw. Cl<sup>-</sup> hergestellt werden kann. Dies war neuer-



dings von GUYE<sup>1</sup> bestritten worden. Nach letzterem soll in 1 g Kaliumchlorat stets 0.27 mg Kaliumchlorid enthalten sein.

Zu diesem Zweck haben wir mehrfach umkristallisiertes Kaliumchlorat einigen weiteren Kristallisationen<sup>2</sup> unterworfen und hierbei die größte Vorsicht angewandt, um jede Zersetzung oder Verunreinigung des Chlorats zu vermeiden.

So wurde der Einschluss von Kieselsäure durch ausschließliche Verwendung von Plattingefäßen und von reinstem Wasser verhindert. Als Kristallisationsgefäß diente eine große Platinschale von ca. 2 l Inhalt, als Rührer ein Spatel aus demselben Metall. Ein elektrisch geheiztes Bad (vgl. S. 387) lieferte die zum Lösen nötige Wärme, wodurch einer Verunreinigung des Chlorats durch die Verbrennungsprodukte (z. B. schweflige Säure) eines Heizmaterials vorgebeugt war. Zum Schutze gegen Staub wurde ein Schutztrichter nach V. MEYER über die Schale gehängt. Der Raum selbst wurde von allen schädlichen Gasen, vor allem von Salzsäuredämpfen, freigehalten.

Bei diesen ersten Kristallisationen wurde etwas mehr Wasser, als zum Lösen des Salzes bei 100° erforderlich war, verwendet, und die Flüssigkeit so lange abgedampft bis sich eben eine Salzhaut bildete. Dabei stieg die Temperatur der Lösung in der Regel auf 102—103° C. War dieser Moment eingetreten, so ließ man die Lösung unter einer Glocke sich abkühlen. Nach beendeter Kristallisation wurde die Mutterlauge durch zwei mit Platinkonen versehene Platintrichter abgegossen und ein Teil davon im Nephelometer auf Chlorion untersucht, die Kristallmasse auf dem Platintrichter gesammelt und auf der Zentrifuge soweit als möglich von der Mutterlauge befreit. Ausgewaschen wurde bei diesen Versuchen nicht.

Im folgenden einige Zahlen über den Gehalt an Chlorion der Mutterlaugen:

Die angewandte Substanz enthielt	.	.	pro 1 g	ca. 0.015	mg Cl'
Die Mutterlauge der 1. Fraktion	.	.	„ 1 g	„ 0.0050	„ Cl'
„ „ „ 2.	„	.	„ 1 g	„ 0.0061	„ Cl'
„ „ „ 3.	„	.	„ 1 g	„ 0.0048	„ Cl'
„ „ „ 4.	„	.	„ 1 g	„ 0.0012	„ Cl'
„ „ „ 5.	„	.	„ 1 g	ca. 0.0051	mg Cl'
„ „ „ 6.	„	.	„ 1 g	„ 0.0011	„ Cl'
„ Kristalle „ 6.	„	.	„ 1 g	ca. 0.0002	mg Cl'

<sup>1</sup> *Compt. rend.* 143 (1906), 411.

<sup>2</sup> An diesen Vorversuchen hat sich Herr Dr. KUŽMA-Prag beteiligt.

Bei der 4. Fraktion, die auffallend wenig  $\text{Cl}'$  enthielt, war die Lösung nur auf ca.  $80^\circ$  statt auf  $100^\circ$  erhitzt worden, da versehentlich zu viel Wasser zu dem Salz gegeben war und die Zeit zum Eindampfen fehlte.

Bei der Fraktion 6 war deshalb wissentlich soviel Wasser verwendet worden, daß eine gesättigte Lösung bei  $80^\circ$  entstand, um die Vermutung, ob der Gehalt an Kaliumchlorid von der Lösungstemperatur abhängt, zu prüfen. Der Versuch hat diese Vermutung bestätigt und gleichzeitig den Weg gezeigt, auf dem ein Kaliumchlorat höchster Reinheit zu erlangen ist. Aus obigem Befunde geht im übrigen hervor, daß Kaliumchlorat mit einer sehr kleinen konstanten Menge Kaliumchlorid aus der Lösung auskristallisiert, wenn man bei konstanter Temperatur arbeitet. Diese Verunreinigung ist aber so verschwindend klein, daß den Angaben GUYES ein Versehen zugrunde liegen muß. Vielleicht ist letzterer durch irgendwelche Nebenumstände irregeleitet worden; so bewirkt z. B. die Verwendung einer nur geringe Mengen nitroser Produkte enthaltenden Salpetersäure beim Nachweis des  $\text{Cl}'$  einen erheblichen Fehler, da durch niedere Stickoxyde das Chlorat reduziert wird.

Das von STAS hergestellte Kaliumchlorat war zwar nicht von absoluter, so doch von einer Reinheit, die selbst für derartig präzise Bestimmungen als ausreichend zu bezeichnen ist; denn das nach seinen Angaben bei  $100^\circ$  hergestellte Salz enthält auf 100 g Kaliumchlorat erst ca. 0.3—0.4 mg Kaliumchlorid. Dieser  $\text{Cl}'$ -Gehalt ist so gering, daß er nur noch mit Hilfe des Nephelometers feststellbar ist.

Die nächsten Versuche galten der Prüfung der Angabe von STAS über die Beständigkeit des Kaliumchlorats beim Schmelzen. Die Substanz wurde auf die verschiedenste Weise getrocknet, im Vakuum über Phosphorpentoxyd (was übrigens wegen der möglichen Entwicklung von Phosphorwasserstoffen, die, wenn auch eine schwache, so doch merkliche Verunreinigung des Kaliumchlorats verursachen, nicht zu empfehlen ist), bei  $100^\circ$  und schließlich durch längeres Aufbewahren im Exsikkator über festem Kaliumhydrat.

STAS hat nämlich das Salz gewogen, geschmolzen und nach dem Wiederwägen keine Zersetzung feststellen können. Es war zwar von vornherein sehr unwahrscheinlich, daß sich das Salz, das wir wie STAS bei  $100^\circ$  getrocknet hatten, ohne Gewichtsverlust würde schmelzen lassen; trotzdem wurden dahingehende Versuche gemacht unter der Annahme, daß Kaliumchlorat das inkludierte Wasser



vielleicht besonders leicht abgebe und bei intensivem Trocknen die Substanz tatsächlich mit keinem oder nur sehr geringem Gewichtsverlust schmelzbar sei. Diese Annahme bestätigte sich nicht; denn das geschmolzene Salz zeigte einen Gewichtsverlust von erheblich über 0.1% und war zudem stark zersetzt. Dabei stellte sich noch die Eigentümlichkeit heraus, daß die Zersetzung um so geringer war, je schneller das Schmelzen erfolgte. So ergab ein Versuch im Quarzreagenzglas über freier Flamme den günstigsten Wert, etwa 0.04 mg KCl pro 1 g Substanz, entsprechend einem Sauerstoffverlust von ca. 0.02 mg, einem Wert, der bei langsamerem Erhitzen oder auch bei Anwendung größerer Mengen nicht annähernd erreicht wurde. Bei schnellem Schmelzen von etwa 10—12 g Kaliumchlorat mit dem elektrisch geheizten Luftbad in dem unten zu beschreibenden Zersetzungsapparat bilden sich für jedes Gramm Chlorat ca. 0.4 mg Chlorid, also etwa das Zehnfache des vorhin erwähnten günstigsten Wertes.

Bei einer nochmaligen Durchsicht der STASSchen Arbeit fanden wir dann bei der Erklärung der Ausführung der Zersetzung des Chlorats durch Erhitzen die Angabe: „Das Salz wurde, bevor man es in den Apparat füllte, mehrere Stunden im trockenen Luftstrome, bis nahe an seinen Schmelzpunkt erhitzt, getrocknet.“ Diese Bemerkung von STAS, die bei seiner Vorschrift für die Herstellung von reinem Kaliumchlorat (danach sollte es bei 100° im Luftstrome getrocknet werden) fehlt, macht seinen Befund über die Zersetzung des Kaliumchlorats beim Schmelzen erklärlich, offenbart aber auch zugleich den schwersten Fehler der STASSchen Arbeit. Ein bei derartig hoher Temperatur (etwa 350°) getrocknetes Salz (die Hauptmenge des Wassers entweicht aus dem Kaliumchlorat bei einer Badtemperatur von etwa 200—250°) zeigt nämlich tatsächlich beim Schmelzen nur einen sehr geringen Gewichtsverlust. Daß in dem festen Chlorat schon Zersetzung hätte eingetreten sein können, scheint STAS übersehen zu haben; denn er gibt nirgends an, daß er die Substanz daraufhin untersucht habe.

Da aus unseren Schmelzversuchen hervorging, daß das eingeschlossene Wasser entsprechend seiner Menge und der Zeitdauer seiner Einwirkung, in hervorragender Weise an der Zersetzung des Chlorats beim Schmelzen beteiligt ist, so war zu erwarten, daß das bei 350° getrocknete Salz weit mehr Kaliumchlorid enthalten würde als das schnell geschmolzene. Tatsächlich ergab der Versuch eine so weitgehende Zersetzung, daß der Gehalt an Chlorion einer bei

Zimmertemperatur gesättigten Lösung im Nephelometer wegen der Dichte des Niederschlages nicht mehr bestimmt werden konnte.

Es stellte sich hier der Neubestimmung des Verhältnisses  $\frac{\text{KClO}_3}{\text{KCl}}$  eine erhebliche Schwierigkeit entgegen, da das genaue Gewicht des Kaliumchlorats nicht wie bei anderen Salzen durch eine nach dem Schmelzen erfolgende Wägung festgestellt werden konnte. Eine Bestimmung des Gehaltes an Chlorion des geschmolzenen Salzes hätte nicht viel geholfen, da wahrscheinlich eine unbekannte Menge Kaliumperchlorat, deren Bestimmung äußerst schwierig gewesen wäre und zudem durch die Zahl der notwendigen Korrekturen den Wert der Bestimmung ganz erheblich herabgedrückt hätte, beim Schmelzen entstand. Der einzig mögliche Ausweg war, daß das bei Zimmertemperatur getrocknete Salz gewogen und das inkludierte Wasser durch Austreiben und gesondertes Auffangen bestimmt wurde. Die Differenz der Werte  $\text{KClO}_3$  krist. —  $\text{H}_2\text{O}$  gab dann mit sehr kleinem Fehler das Gewicht des wasserfreien Kaliumchlorats in Luft.

Nachdem die Apparatur, mit der die Zersetzung ausgeführt werden sollte, eine dem neuen Zwecke entsprechende Umänderung erfahren hatte (s. u.), wurde weiteres Material von hohem Reinheitsgrade hergestellt und der Gehalt an  $\text{Cl}'$  darin genau bestimmt. Mit dieser Substanz wurden einige vorläufige Analysen ausgeführt.

Beim Umkristallisieren des Salzes wurde folgende elektrische Rührvorrichtung nebst Heizbad verwendet (Fig. 1).

An dem Ende eines möglichst geraden Glasstabes von ca. 40 cm Länge wurde mit Hilfe von Bleiglas eine gelochte, mit einem 10 cm langen Platinstift versehene Platinscheibe *d*, wie sie als rotierende Anode bei der Schnellelektrolyse Verwendung findet, befestigt. Der

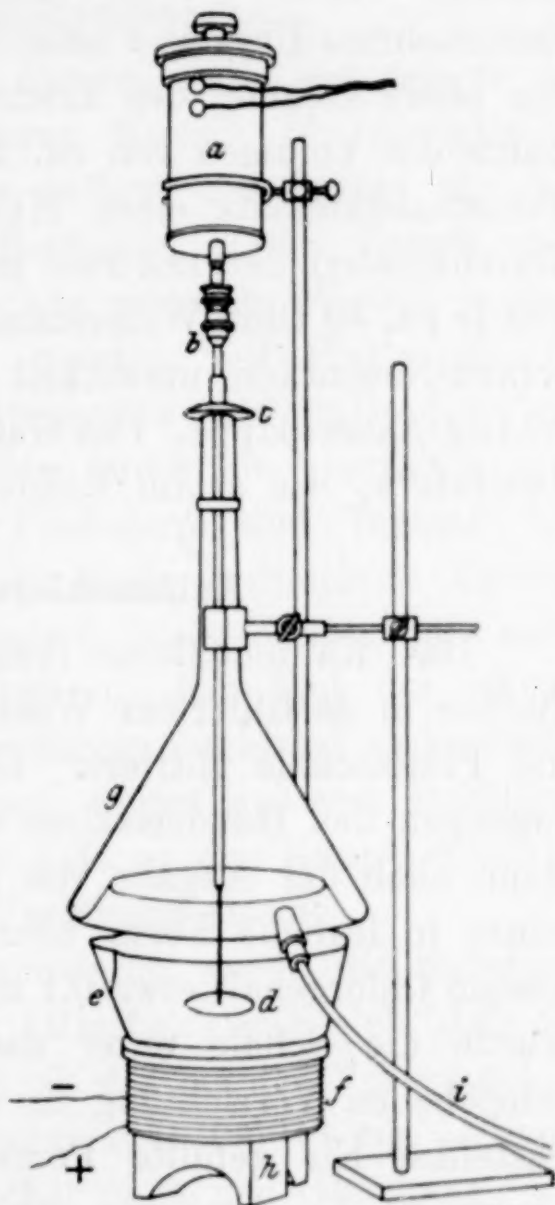


Fig. 1.



Stab wurde durch den Hals eines VICTOR MEYERSchen Schutztrichters *g* geführt und konnte bei *b* mit Hilfe eines Elektromotors *a* in schnelle Rotation versetzt werden. Der Hals des Trichters war so weit und die schlagende Bewegung des Glasstabes so gering, daß die Gefahr einer Verunreinigung des Chlorats durch Glassplitterchen nicht bestand. Oberhalb der Stelle, wo der Glasstab den Schutztrichter verlief, war mit Hilfe eines Stückchens Gummischlauch ein durchbohrtes Uhrglas *c* befestigt, um das Eindringen von Staub durch die obere Öffnung des Trichters zu verhindern. Die Platinschale *e* hatte ein Volumen von ca. 2 l. Das Heizbad *f* bestand aus dem Porzellanuntersatz eines HAUSMAN-Exsikkators (von 14 cm lichtem Durchmesser), der mit zwei parallel geschalteten Widerstandsbändern von je ca. 40 Ohm Widerstand und 0.5 mm Drahtstärke (von SCHNIEWINDT-Neuenrade umwickelt war. Den Wärmeschutz nach außen bildete Asbestpappe. Das Ganze fand Aufstellung auf einem tönernen Dreifuß *h*, wie er im Rößlerofen als Tiegeluntersatz benutzt wird.

#### Kaliumchlorat für die Vorversuche.

Das Kaliumchlorat (von KAHLBAUM) wurde in einem Jenaer Becher in destilliertem Wasser bei 100° gelöst und die Lösung in die Platinschale filtriert. Dadurch wurden die festen Verunreinigungen des Handelssalzes entfernt. Zu jedem Liter Lösung wurde dann nach der Angabe von STAS, um die etwa vorhandene Kieselsäure in lösliche Form überzuführen, 1 g Kaliumhydrat „Merck“, dessen Chlorgehalt etwa 0.1 mg betrug, hinzugefügt. Zur Abkühlung wurde die Schale unter dauerndem Rühren mit der soeben beschriebenen Vorrichtung in eine mit aus destilliertem Wasser hergestellten Eis gefüllte Porzellanschale gestellt. Hierdurch wurde einerseits die Ausbeute erhöht und andererseits das Salz in feinkristallisierter Form ausgeschieden, wie es für die spätere Verwendung vorteilhaft war.

Die beiden folgenden Kristallisationen wurden nach den früheren Erfahrungen aus Lösungen von 80° bewirkt, wobei jedesmal etwas Kaliumhydrat zugesetzt wurde. Die vierte Kristallisation wurde ohne Zusatz von Kaliumhydrat aus reinstem Wasser vorgenommen. Die Untersuchung ergab eine für die Vorversuche ausreichende Reinheit der Substanz. Sie reagierte völlig neutral gegen Phenolphthalein, ihr Chloriongehalt war, wie aus folgender Tabelle hervorgeht, äußerst klein (die Bestimmungen des Cl<sup>-</sup> wurden mit dem Nephelometer ausgeführt).

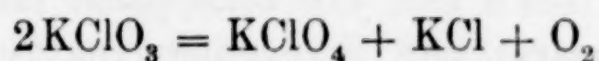
Cl'-Gehalt der einzelnen Fraktionen:

I.	1 g KClO <sub>3</sub> enthält . . . . .	ca. 0.0016 mg Cl'
II.	1 g KClO <sub>3</sub> „ . . . . .	0.00025 „ Cl'
III.	1 g KClO <sub>3</sub> „ . . . . .	0.00021 „ Cl'
IV.	1 g KClO <sub>3</sub> „ . . . . .	0.00025 „ Cl'

**Kaliumchlorat für die Hauptversuche.**

Das Ausgangsmaterial bildete in diesem Falle das reinste im Handel erhältliche Salz, „Kaliumchlorat Merck“ für analytische Zwecke. Es wurden, wie bei der Darstellung des Salzes für die Vorversuche die ersten drei Kristallisationen unter Zusatz von Kaliumhydrat, alle folgenden jedoch aus reinstem Wasser vorgenommen. Die einzelnen Fraktionen wurden auf Platintrichtern mit reinstem Wasser von 0° C ausgewaschen und außerdem die Lösung vor der vorletzten Kristallisation durch ein sorgfältig ausgewaschenes, vorher mit Salzsäure, Flusssäure und Wasser behandeltes Filter gegossen, um vielleicht noch vorhandene Spuren Staub zu entfernen. Es war ursprünglich beabsichtigt, mit zwei verschiedenen Kristallfraktionen zu arbeiten. Ein Teil des Salzes wurde daher nur fünfmal, ein anderer dagegen achtmal umkristallisiert. Die erste Fraktion mußte jedoch wegen späterer zufälliger Verunreinigungen verworfen werden, so daß zu den Hauptversuchen nur das reinste Salz (etwa 80 g) zur Verfügung stand.

Nach Beendigung der Hauptversuchsreihe wurde die Substanz auf ihren Gehalt an Chlorion geprüft. Hierbei ergab sich, daß die Substanz etwas mehr Chlorion enthielt als das bei den Vorversuchen benutzte Salz, und zwar auf jedes Gramm etwa 0.0011 mg. Nimmt man an, daß das Kaliumchlorat zunächst nach der Gleichung



zerfällt, so entspricht dieser Gehalt an Chlorion einem Gewichtsverlust des Chlorats von 0.01 mg für je 10 g Substanz. Diese Gewichtsänderung hat zwar auf das Endresultat einen sehr geringen Einfluß (das Atomgewicht des Chlors ändert sich hierdurch um etwa sieben Einheiten der fünften Stelle nach dem Komma); doch wurde zur Korrektur das gefundene Gewicht des Chlorats um die angegebene Größe (0.01 mg für je 10 g) erhöht.

Die Vorversuche zur Prüfung des Kaliumchlorats auf Reinheit durch Verflüchtigung des Salzes mußten wegen Mangels an einem geeigneten Gefäßmaterial aufgegeben werden.



Der Schmelzpunkt des reinen Kaliumchlorats wurde zu  $357^{\circ}$ , das spez. Gewicht bei  $18^{\circ}$  zu 2.337 bestimmt.

### Überchlorsäure.

Käufliche verdünnte Überchlorsäure wurde zur Reinigung durch einen Platinkühler destilliert und die destillierte Säure in einem Platinfläschchen mit eingeschliffenem Platinstopfen aufbewahrt.

### Apparatur zur Zersetzung des Kaliumchlorats. (Siehe Figuren.)

#### I. Apparate zur Herstellung, Reinigung und Trocknung der nötigen Gase.

Die Luft, die zum Trocknen des Kaliumchlorats resp. zur Wasserbestimmung, sowie zur Erzeugung des Stickstoffs für die

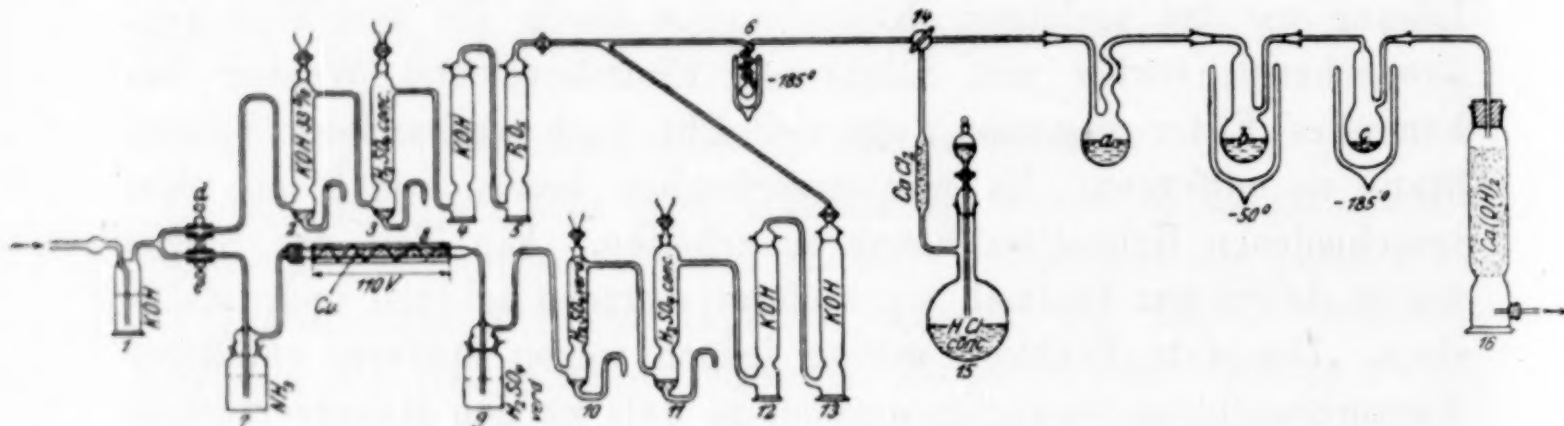


Fig. 2. •

Schmelzung des Kaliumchlorids dienen sollte, wurde mit Hilfe eines Wasserstrahlgebläses eingepumpt, durch eine Waschflasche mit 33%iger Kalilauge (1) (Fig. 2) zur Entfernung des größten Teiles der Kohlensäure und des Wasserdampfes und dann durch ein Dreiwegstück *ed* einerseits bei *d* zum Trockenapparat für Luft, andererseits bei *e* zu dem Apparat zur Erzeugung von Stickstoff nach der Methode von LUPTON<sup>1</sup> geleitet.

Der Apparat zur Trocknung der Luft bestand aus vier Türmen, von denen der erste mit Glasperlen und 33%iger Kalilauge (2), der zweite mit Glasperlen und konzentrierter Schwefelsäure (3), der dritte mit Kaliumhydrat in Stücken (4) und schließlich der vierte mit Glasperlen und reinstem Phosphorpentoxyd „Merck“ (5) gefüllt war. Das Gasleitungsrohr vereinigte sich dann wieder mit den für den Stickstoff bestimmten und führte zu einer Glasspirale (6), die in flüssige Luft tauchte. Diese letztere Vorsichtsmaßregel wurde

<sup>1</sup> Chem. News 33 (1876), 90.

angewendet, um alle etwa durch die Trockenmittel verursachten Verunreinigungen der Luft, wie z. B. von der konzentrierten Schwefelsäure Spuren Schwefeldioxyd oder vom Phosphorpentoxyd Spuren Phosphorwasserstoff, sicher zurückzuhalten. Bei diesem Apparat waren alle Verbindungen soweit als angängig durch Verschmelzen, sonst durch Glasschliffe hergestellt.

Der Apparat zur Erzeugung des Stickstoffes bestand aus einer Waschflasche mit konzentriertem wässerigen Ammoniak (7), dann folgte ein schräg nach unten gerichtetes, elektrisch geheiztes Verbrennungsrohr (8), das mit Kupferstückchen gefüllt war, daran schlossen sich eine Waschflasche mit verdünnter Schwefelsäure (9) (mit etwas Methylorange) zur Absorption des überschüssigen Ammoniaks an, und schliesslich ein ähnlicher Trockenapparat, wie für die Luft. Die vier Türme enthielten hier verdünnte Schwefelsäure (10), konzentrierte Schwefelsäure (11) und Kaliumhydrat in Stücken (12 u. 13). Hier waren die Verbindungen teilweise durch Gummischlauch hergestellt, doch so, daß die Glasteile übereinandergriffen oder sich berührten. Jeder der beiden Trockenapparate konnte, ehe sich die Gaswege wieder trafen, durch Glashähne abgeschlossen werden. Hinter der durch flüssige Luft gekühlten Glasspirale war ein Dreiweghahn (14) angebracht, durch den die Gasleitung mit einem Chlorwasserstoffentwickler (15) in Verbindung gesetzt werden konnte.

Der Chlorwasserstoff wurde dargestellt, indem man in einer Gasentwicklungsflasche (15) mit eingeschliffenem Tropftrichter konzentrierte Salzsäure (spez. Gew. 1.19) gelinde erwärmte. Diese Salzsäure wurde, um sie von Wasser und mitgerissenen Flüssigkeitströpfchen zu befreien, durch ein kleines, in die Gasleitung eingeschmolzenes Chlorcalciumrohr geleitet. Derartig dargestelltes Chlorwasserstoffgas ist völlig rein, wie von RICHARDS und WELLS<sup>1</sup> gezeigt worden ist. Die notwendigen Verbindungen waren durch gute, ungefettete Schliffe hergestellt.

Hinter dem Dreiweghahn endete die Gasleitung in einem mit besonderer Sorgfalt hergestellten Schliffe, an welchem der eigentliche Zersetzungsapparat *a* angesetzt werden konnte.

## II. Beschreibung des Zersetzungsgefäßes.

Das Zersetzungsgefäß (*a* in Fig. 2 u. 3),<sup>2</sup> dessen endgültige Form erst nach vielen Vorversuchen gewählt wurde, bestand aus einem

<sup>1</sup> RICHARDS, Untersuchungen über Atomgewichte, S. 698—699.

<sup>2</sup> In Fig. 2 ist der Maßstab der Gefäße *a*, *b* und *c* verdoppelt.



Quarzglaskölbchen *a* von ca. 45 mm Durchmesser mit Zu- und Ab-  
leitungsröhren, deren Gestalt und Abmessung aus Fig. 3a ersichtlich  
ist. Der Boden war, um das Gefäß gegen die beim Erstarren der  
geschmolzenen Salze auftretenden Kräfte widerstandsfähiger zu

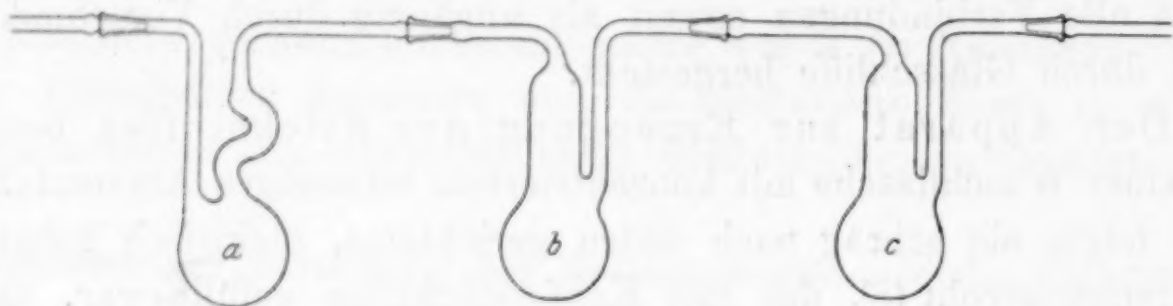


Fig. 3.

machen, verstärkt. Zu diesem Gefäß war ein genau gleiches als  
Taragefäß vorhanden, dessen Gewichts Differenz gegen das erste durch  
Quarzstückchen ausgeglichen war. Zum Verschluss während der  
Wägung dienten Glasstöpsel und Glaskappe. An das Zersetzungsgefäß  
schlossen sich zur Feststellung der bei der Reaktion übergerissenen  
Substanzmenge zwei weitere Gefäße (*b* u. *c*) von der aus der Abbildung  
ersichtlichen Form an. Von diesen war das erste (*b*) aus Quarzglas,  
das zweite (*c*) anfänglich aus Jenaer Glas, später jedoch, da dies  
notwendig wurde, ebenfalls aus Quarzglas hergestellt. Von hier aus  
ging mittels Glasschliffs die Gasleitung zu einem Turm mit gelöschtem  
Kalk (16), um die Chloroxyde resp. das Chlor unschädlich zu machen,  
und schließlich ins Freie.

Zur Apparatur gehörten außerdem noch ein elektrisch heiz-  
barer (Platindraht-)Tiegelofen, mit Regulierwiderstand und zwei  
Dewarzylindern für die Vorlagen.

### III. Das Phosphorpentoxydrohr zur Wasserbestimmung.

Da zur Ermittlung des genauen Gewichtes des Chlorats eine  
exakte Wasserbestimmung notwendig war, so wurden zwei Phosphor-

Fig. 4.  
( $\frac{2}{3}$  natürl. Größe)

pentoxydröhrchen mit Glashähnen, von denen das  
eine als Tara diente, beschafft. Das zur Bestim-  
mung verwandte Röhrchen hatte nebenstehende Ge-  
stalt (Fig. 4). Die angewandte Länge der Phosphor-  
pentoxydschicht reicht nach den Angaben von  
MORLEY<sup>1</sup> dazu aus, keine wägbare Menge Wasser  
entweichen zu lassen. Der Inhalt des Röhrchens

<sup>1</sup> *Am. Journ. Soc.* 3, 33. 199; *Zeitschr. analyt. Chem.* 3 (1864), 407; *Journ. Am. Chem. Soc.* 26 (1904), 1171; *Z. B.* 2 (1904), 1366.

bestand bei den Vorbestimmungen aus reinstem käuflichen Phosphor-  
pentoxyd, gemischt mit reinstem Asbest, wie er zur Füllung von  
Goochziegeln dient. Für die Hauptbestimmungen wurde das ver-  
wandte Phosphorpentoxyd über Platinasbest einer erneuten Sub-  
limation im Sauerstoffstrome unterworfen.

### Ausführung der Bestimmung.

#### I. Wägung.

Zur Wägung wurde eine Wage von der Firma Fleischer und  
Mentz mit vergoldeten Balken benutzt, die bei einer Belastung von  
ca. 40 g noch für 0.02 mg Übergewicht einen deutlichen Ausschlag  
gab. Ein 5 mg Platinreiter gestattete am Lineal bequem die  
Schätzung der Hundertstel Milligramme auf eine Einheit. Alle  
Wägungen wurden nach der Substitutionsmethode<sup>1</sup> ausgeführt. Der  
Ausgleich der zur Wägung und Substitution dienenden Gefäße wurde  
bis auf einige Zehntel Milligramme gebracht, der Gewichtssatz auf  
das genaueste geeicht. Die Durchrechnung für die Vakuumkorrektur  
ergab die Notwendigkeit, Luftfeuchtigkeit, Luftdruck und Tempe-  
ratur während der Wägung zu beobachten.

Die folgende Rechnung gibt einen Begriff von der Größe der  
letzteren beiden Korrekturen. Beobachtet wurden Schwankungen  
innerhalb dreier Tage (der Zeit, die verläuft von der Wägung des  
KClO<sub>3</sub> bis zur Wägung des KCl).

14. bis 17. Juli	}	Temperaturabnahme . . . . .	2.5° C
1910		Druckzunahme . . . . .	7.3 mm
I. Spez. Gew. der Luft bei 21° C und 760 mm			0.001201
II. „ „ „ „ „ 18.5° C „ 767 „			0.001222

Die wirklichen Drucke und Temperaturen waren hiervon etwas  
verschieden. Die obigen Zahlen wurden zur Erleichterung der  
Rechnung gewählt, sie sollen nur als Beispiel dienen.

Vakuumfaktor für KClO <sub>3</sub> zu I.	1.0003709
„ „ KClO <sub>3</sub> zu II.	1.0003774

Das heißt: 10 g KClO<sub>3</sub> in Luft gewogen geben:

bei I	10.00371 g KClO <sub>3</sub> absolut,
bei II	10.00377 g KClO <sub>3</sub> „

also eine Differenz von: 0.00006 g,

<sup>1</sup> Vgl. RICHARDS, *Z. anorg. Chem.* **3** (1893), 445; **10** (1895), 19.  
*Z. anorg. Chem.* Bd. 71.



eine Größe, die durch Wägung leicht feststellbar ist, und daher nicht vernachlässigt werden darf.

Für KCl ist die Differenz, auf 10 g berechnet (entsprechend dem kleineren spezifischen Gewicht), etwas größer, ca. 0.00007 g.

Die zu wägenden Apparate bestanden zum größten Teil aus Quarzglas und zeigten daher die bekannte Gewichtskonstanz, die diese Apparate vor solchen aus gewöhnlichem Glase auszeichnet. Die anfänglich durch elektrische Ladungen auftretenden Schwierigkeiten konnten durch die Verwendung stark radioaktiver Präparate, für deren freundliche Überlassung wir Herrn Professor Dr. O. HAHN ganz besonderen Dank schulden, leicht beseitigt werden. Der Feuchtigkeitsgehalt im Wägezimmer war stets so gering, daß sich daraus keine Schwierigkeiten ergaben.

## II. Wasserbestimmung.

In einem reinen Platinschälchen wurden ca. 10—12 g exsikkatortrockenes Kaliumchlorat annähernd abgewogen und mit einem Platintiegel, der ebenso wie das Schälchen zu keinem anderen Zwecke verwendet wurde, zerdrückt, so daß keine Klümpchen mehr vorhanden waren. Dann wurde mittels eines trockenen, abgesprengten Glas-trichterchens durch das gerade Gaszuführungsrohr des Zersetzungsgefäßes, dessen Übergewicht über das als Tara dienende Gefäß vorher genau festgestellt war, das Kaliumchlorat in dieses eingebracht. Der Schliff wurde sodann mittels eines trockenen und staubfreien Pinselchens von etwa haften gebliebenem Kaliumchlorat sorgfältigst gereinigt.

Bei den Vor- und Hauptbestimmungen wurde bei der nun folgenden Wasserbestimmung in etwas verschiedener Weise gearbeitet.

Bei den Vorbestimmungen wurde wie folgt verfahren:

Das Gefäß wurde, mit einer Platinschlinge an einem Glashaken hängend, an den Schliff des Lufttrockenapparates angesetzt und bei Zimmertemperatur zur Konstanz getrocknet. Den Abschluß gegen die Atmosphäre bildeten ein Phosphorpentoxyd- und zwei Chlorcalciumröhrchen. Gewichtskonstanz war stets eingetreten, wenn die vorher sorgfältigst im Exsikkator über Kaliumhydrat getrocknete Substanz ca. 1 Stunde im Luftstrom behandelt worden war. Nach der Wägung wurde dann zur Wasserbestimmung geschritten, wozu das Gefäß wieder an den Lufttrockenapparat angesetzt wurde. Der Schliff hielt zwar einem Überdruck von einigen Zentimetern Wasser-

säule ohne weiteres Widerstand, trotzdem wurde über die Verbindungsteile ein Stückchen reinen ausgekochten und völlig trockenen Kapillarschlauches gezogen. Nachdem nun etwa 5 Minuten Luft durch den Apparat geleitet war, wurde das Phosphorpentoxydrohr mittels Kapillarschlauches an dem Gefäßs befestigt. Den Abschluß gegen die Zimmerluft bildeten wie vorher ein Phosphorpentoxyd- und zwei Chlorcalciumröhrchen. Das Zersetzungsgefäßs wurde jetzt mittels des elektrischen Tiegelofens soweit erhitzt, daß die Lufttemperatur im Ofen ca.  $420^{\circ}$  betrug. War die dadurch erzielte Schmelzung des Chlorats vollendet, so wurde der Ofen entfernt, das Gefäßs, um ein Zerspringen zu verhindern, während des Erstarrens des Salzes gelinde hin- und hergeschwenkt und schließlic noch  $1\frac{1}{2}$  Stunden Luft durch den Apparat geleitet.

Ein blinder Vorversuch hatte ergeben, daß das Phosphorpentoxydrohr, wenn der Apparat durch vorheriges Durchleiten von Luft völlig ausgetrocknet war, in dieser Zeit keine wägbare Wassermenge aufnahm.

Bei der Schlußreihe wurde nicht wie bei den Vorversuchen zur Konstanz getrocknet, sondern das exsikkatortrockene Salz direkt gewogen, das Phosphorpentoxydröhrchen sofort nach dem Entfernen der Verschluskkappe mittels eines Stückchens Kapillarschlauch an das Zersetzungsgefäßs angesetzt, und das Gefäßs wie vorher am Lufttrockenapparat angebracht. Die Wasserbestimmung selbst wurde wie bei den Vorversuchen weitergeführt.

Als besondere Vorsichtsmaßregel wurde, um einen zu hohen Wert der Wasserbestimmung zu vermeiden, vor jeder Bestimmung bei den Hauptversuchen der ganze Trockenapparat samt seinen Gasleitungen mit einem durch Phosphorpentoxyd getrockneten Luftstrom 15—20 Stunden lang behandelt.

### III. Die quantitative Reduktion des Kaliumchlorats zu Kaliumchlorid.

Nach beendeter Wasserbestimmung wurde das Phosphorpentoxydrohr abgenommen, das im Zersetzungsgefäßs befindliche geschmolzene Chlorat mit der zur Lösung des bei der Zersetzung entstehenden Chlorids nötigen Menge Wasser übergossen, die Vorlagen angesetzt und diese auf die nötige Temperatur abgekühlt ( $-60$  bis  $-50^{\circ}$  in *b* und ca.  $-185^{\circ}$  in *c*). Dann wurde unter Kühlung des Zersetzungsgefäßses mit reinstem Wasser von  $0^{\circ}$ , das sich bei den Vorbestimmungen in einem Jenaer Becherglas, bei den Haupt-



bestimmungen in einem vergoldeten Becher aus chemisch-reinem Silber befand, Salzsäuregas eingeleitet, bis in der Kälte die Gasentwicklung eben begann. Bei den Vorbestimmungen stellte sich ein weiteres Einleiten von Salzsäuregas während der Zersetzung als ungünstig heraus, einerseits, weil ziemliche Mengen Chlorwasserstoff, die bei der hohen Temperatur, die sich durch die Reaktionswärme einstellt, nicht absorbiert werden, in der letzten Vorlage erstarrten und diese auszufüllen drohten, andererseits aber auch die durch den Gasstrom mitgerissene Substanzmenge ganz unverhältnismäßig anstieg. Das Kühlbad wurde nach Beginn der Reaktion entfernt, worauf die Zersetzung des Chlorats unter Erwärmung der Flüssigkeit von selbst weiterging; zum Schluß wurde so lange erhitzt, bis die Gasentwicklung aufhörte, was bei beginnendem Sieden der Fall war. Die noch schwach gelb gefärbte Flüssigkeit wurde nun wieder auf nahezu  $0^{\circ}$  abgekühlt, von neuem Salzsäuregas bis zur beginnenden Reaktion eingeleitet und wiederum wie vorher verfahren. Diese Behandlung wurde so oft wiederholt, bis zum Schluß in der Hitze eine klare, farblose Lösung von Kaliumchlorid übrig blieb und auf erneutes Einleiten von Salzsäuregas keine Reaktion oder Gelbfärbung der Flüssigkeit mehr eintrat. Ein zu großer Überschuss von Salzsäure, der die vollständige Lösung (s. o.) des Kaliumchlorids verhindert hätte, konnte bei vorsichtiger Beendigung des Prozesses stets vermieden werden.

Das während der Reaktion entweichende Gemisch von Chloryden und Chlor wurde in der Vorlage *b* durch ein Gemisch von Alkohol und flüssiger Luft bei ca.  $-50$  bis  $-60^{\circ}$  völlig kondensiert; etwa doch von der Salzsäure mitgerissene Anteile und diese selber wurden in der zweiten Vorlage *c*, die direkt mit flüssiger Luft gekühlt wurde, zum Erstarren gebracht, so daß während der Zersetzung keine merklichen Gasmengen aus dem Zersetzungsapparat entweichen und daher alle vom Gasstrom mitgerissenen Salzteilchen aufgefangen wurden. War die Reaktion beendet, so wurde das Zersetzungsgefäß bis nahe an den Siedepunkt der salzsäurehaltigen Kaliumchloridlösung erhitzt und die Flüssigkeit durch Überleiten von trockener Luft, in der Regel über Nacht, langsam abgedunstet. Die hierbei überdestillierende wässerige Salzsäure kondensierte sich dann in der jetzt auf Zimmertemperatur befindlichen ersten und auch spurenweise in der zweiten Vorlage. Das Salz im Zersetzungsgefäß wurde noch einige Zeit auf  $200$ — $300^{\circ}$  erhitzt, damit das Wasser nach Möglichkeit entfernt würde, und schließlich in einer

Stickstoffatmosphäre, nicht im Stickstoffstrom, der eventuell verflüchtigtes Kaliumchlorid hätte entführen können, zur Entfernung des letzten Restes des Wassers und vor allem der eingeschlossenen Salzsäure geschmolzen. Schließlich wurde im trockenen Luftstrom erkalten gelassen, der Apparat auseinandergenommen, die Glasverschlüsse auf das Gefäß *a* aufgesetzt und letzteres nach mehrstündigem Stehenlassen im Wägezimmer gewogen.

#### IV. Bestimmung des Inhaltes der Vorlagen.

Der durch Chlor und Chloroxyde rotgelb gefärbte Inhalt der Vorlagen *b* und *c*, — auch der zweiten, nachdem diese aus Quarzglas hergestellt war (s. o.), da die zuerst beabsichtigte nephelometrische Bestimmung des Inhaltes dieser Vorlage aus gleich zu erörternden Gründen nicht angängig war — wurde mit reinstem Wasser vorsichtig in eine Quarzschale gespült und langsam auf einem elektrisch geheizten Luftbade abgedunstet. Die hierbei zurückbleibende äußerst geringe Salzmenge wurde, in wenigen Kubikzentimetern reinstem Wasser gelöst, in ein kleines Quarztiegelchen gespült, mit einigen Tropfen Überchlorsäure zur Trockne gedampft, bei ca. 300° getrocknet und nach dem Erkalten gewogen, wobei ein zweites Quarztiegelchen als Substitutionsgefäß diente.

Dieses Abdampfen mit Überchlorsäure und die Umrechnung der Korrektur auf Kaliumchlorid aus dem so gefundenen Gewicht von Kaliumperchlorat war der Ausweg aus einer Schwierigkeit, die sich bei der Ausführung der Analysen herausstellte. Die mitgerissene Substanzmenge schien nämlich — wenigstens bei den Versuchen, bei denen mit dauerndem Salzsäurestrom gearbeitet wurde — in Anbetracht der Behauptung von STAS, daß keine Substanz bei seinen Versuchen mitgerissen worden wäre, etwas groß zu sein. Andererseits aber wollten wir auch, trotzdem man von vornherein eigentlich nur Kaliumchlorid hätte erwarten sollen, uns doch durch eine nephelometrische Probe von der Richtigkeit dieser Vermutung überzeugen. Die Untersuchung zeigte indessen, daß die gewogene Salzmenge der Vorlagen nur zum allergeringsten Teile aus Kaliumchlorid bestand. Die nun folgende, recht mühsame Arbeit ergab, daß, wie das schon von anderer Seite beobachtet worden war, beim Abdunsten wässriger Lösungen von Chloroxyden am Licht Überchlorsäure entsteht, und daß das von uns gewogene Salz daher z. T. Kaliumperchlorat war, welches durch das bei den ersten Versuchen bei zu hoher Temperatur erfolgte Konstantmachen



sich spurenweise zersetzt hatte. Es stellte sich als nicht angängig heraus, dieses Kaliumperchlorat zu reduzieren, da das einzige dazu mögliche Verfahren, das Abbrauchen mit Ammoniumchlorid Verluste an Kaliumchlorid herbeigeführt hätte. Das Salz wurde daher durch Zugabe einiger Tropfen reiner Überchlorsäure quantitativ in Kaliumperchlorat verwandelt. Dieses Verfahren ist nicht nur nicht fehlerhaft, sondern sogar für die Bestimmung der Korrektur günstig. Da die Korrektur als Perchlorat bei vorsichtiger Leitung der Zersetzung nur einige Zehntel Milligramm beträgt, die Wägegenauigkeit dieser kleinen Menge aber nur etwa 5% ist, das zurzeit angenommene Verhältnis  $\text{KClO}_4/\text{KCl}$  aber mindestens die 100-fache Genauigkeit hat, so ist der durch die Umrechnung bedingte Fehler im Gewicht des Kaliumchlorids unwägbar klein. Man hat dagegen den Vorteil, daß wirklich vorhandene Wägefehler oder auch spurenweise Verunreinigungen entsprechend dem Verhältnis  $\text{KClO}_4/\text{KCl}$  weniger auf das Resultat Einfluss haben.

#### Vorläufige Ergebnisse.

Die folgende Tabelle gibt Aufschluß über die gefundenen vorläufigen Werte des Verhältnisses  $\text{KClO}_3/\text{KCl}$ .

Von den übersprungenen Nummern diente Versuch III zur Untersuchung der Korrektursubstanz, IV konnte nicht beendet werden.

Vor- versuch- Nr.	Absol. Gewicht des angew. $\text{KClO}_3$ (wasserfrei) in g	Absol. Gew. des gef. $\text{KCl}$ in g	$\frac{\text{KClO}_3}{\text{KCl}}$ in g	Gewichtsabnahme des Zersetzungs- gefäßes in mg
I	12.38248	7.53218	1.643943	0.36
II	11.28213	6.86340	1.643811	0.23
V	14.22480	8.65366	1.643791	0.75
VI	11.52268	7.00963	1.643835	0.28
VII	12.44913	7.57331	1.643816	0.54

Mittel aus Vers. II—VII: 1.643813

Für  $\text{O} = 16.000$  und  $\frac{\text{K}}{\text{Cl}} = 1.102641$  (RICHARDS und STÄHLER<sup>1</sup>) ergibt sich:

$$\text{KCl} = 74.5558 \quad \text{K} = 39.0976 \quad \text{Cl} = 35.4582$$

Bestimmung I ist nur der Vollständigkeit halber in die Tabelle aufgenommen, sie ist fehlerhaft, da wegen Mangels an flüssiger

<sup>1</sup> *Journ. Amer. Chem. Soc.* **29** (1907), 623—639; *Ber. deutsch. Chem. Ges.* **39** (1906), 3611—3625.

Luft die entweichenden Gase nicht völlig kondensiert werden konnten. Außerdem wurde die Zersetzung des Chlorats im lebhaften Salzsäurestrom ausgeführt und das Chlorid im Stickstoffstrom geschmolzen, so daß die Verluste an Kaliumchlorid bei diesem Versuche erklärlich sind.

Die Übereinstimmung der für das Verhältnis  $\text{KClO}_3/\text{KCl}$  gefundenen Werte ist, wie die Tabelle zeigt, eine recht befriedigende. Sie gab uns zugleich die Gewißheit, daß wir auch den letzten Einwand, den man gegen die Richtigkeit des gefundenen Resultates noch erheben kann, überwinden würden.

Das Gefäß *a* war nach den ersten etwa zehn hier nicht angegebenen Vorbestimmungen völlig gewichtskonstant. Später zeigte es jedoch nach dem Schmelzen des Kaliumchlorids eine zwar geringe, aber nicht zu vernachlässigende Gewichtsabnahme. In obiger Tabelle sind die Resultate ohne Berücksichtigung dieser Differenzen berechnet. Trotzdem weichen sie um nur etwas mehr als zwei Einheiten in der fünften Dezimale vom Mittelwert ab. Daraus geht hervor, daß eine Beeinflussung der Werte durch die Gewichtsabnahme des Gefäßes nicht möglich ist, da schon ein Zehntel Milligramm Gewichtsänderung des Kaliumchlorids bei der angewandten Substanzmenge eine Änderung des Verhältnisses  $\text{KClO}_3/\text{KCl}$  um ebenfalls zwei Einheiten der fünften Dezimale herbeigeführt haben würde. Eine Verflüchtigung von Siliciumdioxid durch Umwandlung in Siliciumchlorid war äußerst unwahrscheinlich, zumal sich dann die Kieselsäure in den Vorlagen hätte finden müssen. Eine Bildung von Kaliumsilikat war nicht nachweisbar, da die Lösung des Kaliumchlorids völlig neutral reagierte. Es blieb daher nur die Vermutung übrig, daß das Kaliumchlorid beim Erstarren von den Gefäßswänden mechanisch Kieselsäure abrifs, die nachher beim Entleeren des Gefäßes mit entfernt wurde. Das Gefäß war nämlich bei einigen Versuchen so weit überhitzt worden, daß im Quarzglas Tridymitbildung eingetreten war und die Innenwand eine zunehmend rauhere, etwas blätternde Oberfläche angenommen hatte, die leicht Quarzteilchen mechanisch an das erstarrende Salz abgeben konnte. In der Tat wurde das Gefäß beim Erstarren des Kaliumchlorids sehr stark beansprucht, was daraus hervorging, daß es hierbei einmal zersprang. Für diese Annahme sprach auch die Tatsache, daß bei Versuch V die Gewichtsabnahme des Gefäßes am größten ist, bei dem das Kaliumchlorid zweimal geschmolzen wurde, also auch eine doppelte Menge Kieselsäure von der Gefäßswand abge-



trennt werden mußte. Das Gewicht, Apparat plus Kaliumchlorid, war jedoch, was die obige Vermutung über die Art der Gewichtsabnahme des Gefäßes noch bestärkte, durch die zweite Schmelzung nicht im geringsten verändert worden.

### Endgültige Ergebnisse.

Um die Frage über die Gewichtskonstanz des Gefäßes während der Operation einwandfrei beantworten zu können, ließen wir für die letzten Versuche ein neues Gefäß anfertigen, bei dem besonders darauf geachtet wurde, daß die Innenwand vollkommen glatt und glasklar war.

Einige blinde Versuche, mit einem etwas weniger reinen Kaliumchlorat, ergaben in Übereinstimmung mit den allerersten Versuchen eine ausgezeichnete Gewichtskonstanz dieses neuen Gefäßes.

Es wurde daher sofort mit der endgültigen Versuchsreihe begonnen, deren Resultate die untenstehende Tabelle wiedergibt.

Analysen-Nr.	Absol. Gew. des angew. $\text{KClO}_3$ (wasserfrei) in g	Absol. Gew. des gef. $\text{KCl}$ in g	Übergewicht d. Zeretzungsgefäßes üb. die Tara in mg	$\frac{\text{KClO}_3}{\text{KCl}}$ in g
I	10.26355	6.24370	1.20	1.643824
II	10.08261	6.13362	1.22	1.643826
III	10.03177	6.10269	1.22	1.643828
IV	10.63651	6.47073	1.20	1.643786
V	12.05095	7.33096	1.18	1.643842

Mittel aus I—V: 1.643819

Für  $O = 16.000$  und  $\frac{K}{Cl} = 1.102641$  (RICHARDS und STÄHLER) ergibt sich:

$$\text{KCl} = 74.5551 \quad K = 39.0973 \quad Cl = 35.4578.$$

### Kritik der Ergebnisse.

In der vorliegenden Arbeit sind einige Fehler früherer Experimentatoren aufgefunden und bei der Neubestimmung vermieden worden, so daß konstante Fehler, soweit dies augenblicklich zu beurteilen ist, in dem Endresultat nicht mehr vorhanden sind. Die einzigen Möglichkeiten, die noch eine Änderung der gefundenen Werte bewirken könnten, wären eine etwa vorhandene Spur Kiesel-

säure oder winzige Mengen Staub, die während des Arbeitens trotz aller Vorsicht in das Chlorat gekommen sein könnten.

Durch Kieselsäure, wie überhaupt jede nicht flüchtige Verunreinigung, würde das Verhältnis  $\text{KClO}_3/\text{KCl}$  zu klein erscheinen, also die Atomgewichte von Kalium und Chlor zu groß gefunden werden, während Staub, soweit er organischer Natur, also flüchtig, ist, die entgegengesetzte Änderung des Resultates bewirken würde.

In Anbetracht der großen Zahl von Kristallisationen, bei denen nur in Platingefäßen gearbeitet wurde, und bei der Sorgfalt, mit der die Substanz vor Staub geschützt wurde, ist der Einfluß dieser beiden noch möglichen Korrekturen sicher verschwindend klein.

Man kann daher annehmen, daß für

$$\text{O} = 16 \text{ und } \frac{\text{K}}{\text{Cl}} = 1.102641$$

die Atomgewichte des Kaliums und Chlors die Werte haben:

$$\text{K} = 39.097 \pm 0.0004$$

$$\text{Cl} = 35.458 \pm 0.0004$$

#### Zusammenfassung.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit lassen sich in folgende Punkte zusammenfassen:

Es wurde

1. gezeigt, daß Kaliumchlorat in einer für Atomgewichtsbestimmungen genügend reinen Form herstellbar ist.

2. gezeigt, daß Kaliumchlorat nicht, wie Stas angegeben hat, unzersetzt schmelzbar ist.

3. eine Methode zur exakten Wägung des Kaliumchlorats und anderer sich beim Schmelzen ähnlich verhaltender Stoffe angegeben.

4. durch Verwendung von Quarz- und Platingefäßen der Einschluf von Kieselsäure in die angewandten Salze vermieden.

5. eine Methode angegeben, um die von einem kondensierbaren Gasstrom mitgeführte feste Substanzmenge quantitativ zurückzuerhalten.

6. durch Einwirkung von Salzsäure Kaliumchlorat in Kaliumchlorid verwandelt und das genaue Verhältnis der Molekulargewichte dieser beiden Stoffe bestimmt.



Vorstehende Untersuchung wurde mit besonderer Unterstützung des Kgl. preussischen Kultusministeriums, welches die Mittel zur Beschaffung von Platin- und Quarzgeräten, sowie der elektrischen Heizöfen bewilligt hat, ausgeführt. Diesem sowie den Herren Sr. Exzellenz Prof. Dr. EMIL FISCHER und Prof. Dr. T. W. RICHARDS, die unserer Arbeit Förderung und Anregung gebracht haben, soll auch an dieser Stelle herzlichster Dank gezollt werden.

*Berlin, Chemisches Institut der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Juni 1911.

## Über Lithiumamalgame.

Von

G. J. ŽUKOWSKY.<sup>1</sup>

Mit 3 Figuren im Text.

Die Legierungen der Alkalimetalle mit Quecksilber waren Gegenstand vielfacher Untersuchungen, und zwar sind die Natrium-, Kalium- und Cäsiumamalgame am eingehendsten studiert worden. Die Lithiumamalgame dagegen wurden bis jetzt fast gar nicht behandelt, und die geringe Anzahl der Arbeiten, die sich mit diesem binären Systeme beschäftigten, haben eher einen präparativen Charakter als daß sie ein systematisches Studium bedeuteten.

KERP, BÖTGER, WINTER und IGENA<sup>2</sup> machten beim Studium der Amalgame der Alkali- und Erdalkalimetalle den Versuch, ein Lithiumamalgam zu gewinnen; es gelang ihnen jedoch nur eine einzige Verbindung zu isolieren, welcher sie die Zusammensetzung  $\text{LiHg}_5$  zuschrieben.

Ferner geben GUNTZ und FÉREÉ<sup>3</sup> die Existenz derselben Verbindung  $\text{LiHg}_5$  an.

Etwas ausführlicher ist dieses Metallpaar von MEY<sup>4</sup> untersucht worden, welcher auf Grund der Änderungen der spezifischen Volumina der Legierungen in Abhängigkeit von ihrer Zusammensetzung zu dem Schluß gelangte, daß vier bestimmte Verbindungen:  $\text{LiHg}_5$ ,  $\text{LiHg}_3$ ,  $\text{LiHg}$  und  $\text{Li}_3\text{Hg}$  existieren.

Alle diese Arbeiten charakterisieren dieses System nicht ausreichend; daher erschien es von Interesse auf die gegenseitigen Beziehungen zwischen Lithium und Quecksilber näher einzugehen.

Bei der Betrachtung der Schmelzdiagramme der binären Systeme aus Quecksilber und den anderen Alkalimetallen ist besonders der Umstand bemerkenswert, daß alle diese Systeme die Fähigkeit

<sup>1</sup> Aus den *Ber. d. Polytechn. Institut St. Petersburg*. 14 (1910), 655 ins Deutsche übertragen von I. PINSKER Berlin.

<sup>2</sup> KERP, BÖTGER, WINTER und IGENA, *Z. anorg. Chem.* 25 (1900), 16.

<sup>3</sup> GUNTZ und FÉREÉ, *Bull. Soc. Chim.* 15 (1896), 834.

<sup>4</sup> MEY, *Zeitschr. phys. Chem.* 29 (1899), 119.



besitzen, ein Maximum der Schmelztemperatur zu bilden, das bedeutend höher liegt als die Schmelztemperaturen der Komponenten und stets derselben Zusammensetzung  $RHg_2$  — wo  $R = Na, K, Cs$  — entspricht. So ist beim Systeme  $Na + Hg$  von KURNAKOW<sup>1</sup> und später von SCHÜLLER<sup>2</sup> die Verbindung  $NaHg_2$  ermittelt worden, welche bei  $360^\circ$  schmilzt. Beim Systeme  $K + Hg$  fanden ferner KURNAKOW und nachher JÄNECKE<sup>3</sup> die Verbindung  $KHg_2$ , deren Schmelzpunkt bei  $279^\circ$  liegt; beim Systeme  $Cs + Hg$  endlich erhielten KURNAKOW und ZUKOWSKY<sup>4</sup> die Verbindung  $CsHg_2$  mit dem Schmelzpunkt  $208.2^\circ$ .

Die erwähnten Arbeiten ergaben noch, daß Natrium, Kalium und Cäsium eine erhebliche Anzahl bestimmter Verbindungen mit Quecksilber zu bilden vermögen; diese Verbindungen sind, auch ihrer Zusammensetzung nach, einander sehr ähnlich.

Indessen wird in keiner Arbeit, die sich auf das System  $Li + Hg$  bezieht, auf die Existenz einer Verbindung  $LiHg_2$  hingewiesen; ebenso ist die Anzahl der Verbindungen, welche Lithium mit Quecksilber bildet, selbst nach der ausführlichsten Abhandlung von MEY, verhältnismäßig gering. Lithium steht in manchen Beziehungen, wie z. B. in der Löslichkeit einiger Salze, etwas abseits von den anderen Metallen der Alkaligruppe und ähnelt mehr dem Magnesium. Es war also von Interesse zu untersuchen, ob Lithium diese Eigenschaften auch als Metall behält.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Methode der thermischen Analyse angewandt und als Meßapparat diente das Registrierpyrometer von KURNAKOW.<sup>5</sup>

Für die Temperaturen unterhalb  $100^\circ$  wurde das Thermoelement Kupfer-Konstantan angewandt. Bei diesem Element entsprach im Temperaturintervalle von  $+100^\circ$  bis  $-80^\circ$  1 mm der Galvanometerskala  $0.6^\circ$ .

Als Ausgangsmaterial zur Herstellung der Legierungen dienten die reinsten Lithium- und Quecksilberpräparate von KAHLBAUM.

<sup>1</sup> N. KURNAKOW, *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **31** (1899), 927; *Z. anorg. Chem.* **23** (1900), 439.

<sup>2</sup> SCHÜLLER, *Z. anorg. Chem.* **40** (1904), 385.

<sup>3</sup> JÄNECKE, *Zeitschr. phys. Chem.* **38** (1907), 245.

<sup>4</sup> N. KURNAKOW und G. ZUKOWSKY, *Ber. d. St. Petersb. Polytechn. Inst.* **6** (1906), 221; *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **37** (1905), 998; *Z. anorg. Chem.* **52** (1907), 416.

<sup>5</sup> N. KURNAKOW, *Ber. d. St. Petersb. Polytechn. Inst.* **1** (1904), 183; *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **36** (1904), 841; *Z. anorg. Chem.* **42** (1904), 184.

Die Analyse ergab die vollständige Abwesenheit von Schwermetallen und von Kalium im Lithium. Die spektroskopische Untersuchung zeigte Spuren von Natrium.

Da bei der Bildung von Lithium-Quecksilberamalgame eine erhebliche Wärmeentwicklung stattfindet, so konnten weder Glas- noch Porzellengefäße benutzt werden, weil hierbei die Kieselsäure der Gefäße mit Lithium in Reaktion tritt.

Aus demselben Grunde konnte kein Glas- oder Porzellanrohr als Hülle für das Thermoelement verwendet werden, denn die Hülle, und auch das Thermoelement wurden von der Schmelze, namentlich der lithiumreichen, vollständig zerstört.

Ich bediente mich daher eines Eisengefäßes von 5 cm Höhe, 2,5 cm innerem Durchmesser und 5 mm Wandstärke. Eisen wird durch Lithium selbst bei Rotglut fast nicht verändert.

Das Gefäß liefs sich mittels eines besonderen Deckels, der auf Bolzen befestigt war, hermetisch verschließen. Bei Kontrollversuchen, durch Bestimmung des Schmelzpunktes des Bleis, ergaben sich sowohl in Eisen- wie auch in Porzellanhüllen identische Resultate.

Da sowohl die Zugabe von Quecksilber zu geschmolzenem Lithium wie auch die Zugabe von geschmolzenem Lithium zu Quecksilber starkes Spritzen zur Folge hatte, wodurch Verluste entstanden, und da ferner das Lithium hierbei oxydiert werden konnte, so wurde bei der Herstellung der Legierung in folgender Weise verfahren: Das aus Benzin herausgenommene, von der Kruste gereinigte Lithium wurde mit Filtrierpapier getrocknet und möglichst schnell in das Gefäß, in dem sich bereits etwas Quecksilber befand, hineingebracht und zwar so viel, dafs es das Gefäß füllte, wozu etwa 12 g Lithium erforderlich waren. Darauf wurde das Gefäß hermetisch verschlossen und dann erhitzt. Nachdem das Lithium geschmolzen und mit dem Quecksilber in Reaktion getreten war, was aus dem Erglühen des Gefäßes zu erkennen war, wurde das letztere nach dem Erkalten geöffnet. Nach Bedarf wurde mitunter zu der geschmolzenen Masse eine gewisse Menge eines quecksilberreicheren Amalgams hinzugesetzt.

Unter solchen Bedingungen verlief die Reaktion ganz ruhig. Bei Anwendung flüssigen Paraffins (spez. Gew. 0.91) als Deckschicht schwimmen die Lithium-Quecksilberamalgame selbst bei einem Gehalte von 2 Atomprozent Quecksilber nicht auf der Oberfläche.

Um das Lithium vor Oxydation zu bewahren, war die An-



Tabelle 1.

Nr. d.Ver- suchs	Atom- % Hg	Atom- % Li	Kristallisationstemperatur in °			Anmerkung
			Beginn	Umwand- lungspunkt	Eutek- tikum	
1	—	100	179	—	—	Punkt A
2	2.4	97.6	—	—	162	Eutektikum B
3	4.6	95.4	207	166	162	
4	6.7	93.3	226	166	162	
5	7.3	92.7	232	166	162	
6	8.8	91.2	250	166	162	
7	9.3	90.7	253	166	162	
8	10.0	90.0	260	166	162	
9	12.7	87.3	265	166	162	
10	13.7	86.3	270	166	162	
11	14.0	86.0	272	166	162	
12	16.4	83.6	275	166	162	Umwandlgsp. C
13	18.0	82.0	315	166	162	
14	21.2	78.8	348	166	162	
15	21.9	78.1	355	166	162	
16	23.1	76.9	364	166	162	
17	23.4	76.4	369	166	162	
18	24.8	75.2	376	166	162	
19	24.9	75.1	379	—	—	Punkt D
20	25.6	74.4	379	—	—	
21	26.2	73.8	379	—	—	
22	27.3	72.7	374	—	—	
23	28.0	72.0	379	—	—	
24	28.2	71.8	379	—	—	
25	28.5	71.5	379	—	—	
26	29.9	70.1	379	—	—	
27	30.9	69.1	379	—	—	
28	31.1	68.9	379	—	—	
29	34.7	65.3	406	379	—	Punkt E
30	36.9	63.1	440	379	—	
31	37.8	62.2	453	379	—	
32	38.2	61.8	464	379	—	
33	38.8	61.2	478	379	—	
34	39.5	60.5	490	379	—	
35	39.9	60.1	496	379	—	
36	42.3	57.7	534	—	—	
37	45.0	55.0	564	—	—	
						Punkt S

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Nr. d.Ver- suchs	Atom- <sup>o</sup> / <sub>o</sub> H %	Atom- <sup>o</sup> / <sub>o</sub> Li %	Kristallisationstemperatur in °			Anmerkung
			Beginn	Umwand- lungspunkt	Eutek- tikum	
38	45.6	54.4	568	—	—	
39	47.1	52.9	580	—	—	
40	47.4	52.6	579.5	—	—	
41	48.3	51.7	578.7	—	—	
42	49.2	50.8	578.7	—	—	
43	49.4	50.6	595	—	—	
44	49.7	50.3	597	—	—	
45	49.9	50.1	600.3	—	—	
46	50.0	50.0	600.5	—	—	Distekt. Pkt. <i>F</i>
47	50.4	42.6	599	—	—	
48	50.5	49.5	597	—	—	
49	50.6	49.4	593	—	—	
50	51.0	49.0	593	—	—	
51	51.6	48.4	584	—	—	
52	51.7	48.3	585	—	—	
53	52.4	47.6	580	—	—	
54	61.8	38.2	476	338	—	
55	63.5	36.5	448	338	—	
56	64.6	35.4	415	338	—	
57	67.0	33.0	397	338	240	
58	67.8	32.2	378	340	240	
59	68.8	31.2	358	338	240	
60	69.1	30.9	360	338	240	
61	69.9	30.1	338	240	—	Umwandlgp. <i>G</i>
62	70.6	29.4	338	240	—	
63	71.0	29.0	332	240	—	
64	72.5	27.5	325	240	—	
65	72.9	27.1	320	240	—	
66	74.6	25.4	305	240	—	
67	76.4	23.6	298	240	—42	Eutektikum
68	78.4	21.6	276	232	—	
69	78.7	21.3	270	232	—	
70	79.5	20.5	261	232	—	
71	80.1	19.9	256	232	—	
72	80.2	19.8	249	232	—	
73	80.6	19.4	247	232	—	
74	80.7	19.3	246	232	—	
75	80.9	19.1	242	232	—	
76	81.3	18.7	238	232	—	
77	81.6	18.4	234	232	—	



Tabelle 1 (Fortsetzung).

Nr. d.Ver- suchs	Atom- % Hg	Atom- % Li	Kristallisationstemperatur in °			Anmerkung
			Beginn	Umwand- lungspunkt	Eutek- tikum	
78	82.4	17.6	232	—	—42	Umwandlgp. <i>H</i>
79	82.8	17.2	229	—	—	
80	83.6	16.4	228	—	—	
81	85.8	14.2	216	—	—42	
82	86.9	13.1	203	—	—42	
83	88.8	11.2	184	—	—42	
84	89.3	10.7	173	—	—	
85	90.9	9.1	160	—	—	
86	92.3	7.7	140	—	—	
87	92.5	7.5	132	—	—	
88	92.8	7.2	128	—	—41.5	
89	94.2	5.8	110	—	—41.5	
90	97.5	2.5	11	—	—42	
91	99.03	0.97	—30	—	—42	Eutektikum <i>K</i>
92	100.00	—	—39.6	—	—	Punkt <i>L</i>

wendung des Schmelzens in Wasserstoffatmosphäre nicht ratsam, weil man zu befürchten hatte, daß bei den hohen Schmelztemperaturen mancher Lithium-Quecksilberverbindungen die Bildung des stabilen Lithium-Wasserstoffs, — worauf bereits GUNTZ<sup>1</sup> hingewiesen hat —, erfolgen könnte. Es wurde daher als Schutzschicht das eutektische Gemisch: 40.47 Atomprozent KCl + 59.93 Atomprozent LiCl verwendet, dessen Schmelzpunkt nach den Angaben von ŽEMCZUŽNY und RAMBACH<sup>2</sup> bei 352° (nach GUNTZ 350°) liegt.

In den Fällen, bei denen die dem Erstarren des Metallgemisches entsprechenden Haltepunkte sehr nahe dieser Temperatur lagen, diente als Schutzschicht das eutektische Gemisch von 44.75 Atomprozent RbCl + 55.25 Atomprozent LiCl, welches bei 312° schmilzt.

Im Hinblick auf die Angabe von GUNTZ,<sup>1</sup> daß metallisches Lithium sich unter Bildung von Subchlorid in Chlorlithium lösen kann, wurde die Schutzschicht nach dem Gebrauche mehrmals analysiert; die Analyse ergab stets die Abwesenheit von überschüssigem

<sup>1</sup> GUNTZ, *Compt. rend.* 123 (1895), 124. 244.

<sup>2</sup> S. ŽEMCZUŽNY und RAMBACH, *Ber. d. St. Petersb. Polytechn. Inst.* 12 (1909), 340; *Z. anorg. Chem.* 65 (1910), 403.

Lithium. Hieraus war zu schließen, daß auch keine Oxydation des metallischen Lithium stattgefunden hatte, denn, hätte sich ein Oxyd gebildet, so wäre es in die Schutzschicht übergegangen.

Bei den niedrigschmelzenden Amalgamen diene als Schutzschicht flüssiges Paraffin.

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt und die graphische Darstellung der Änderungen der Schmelzpunkte des

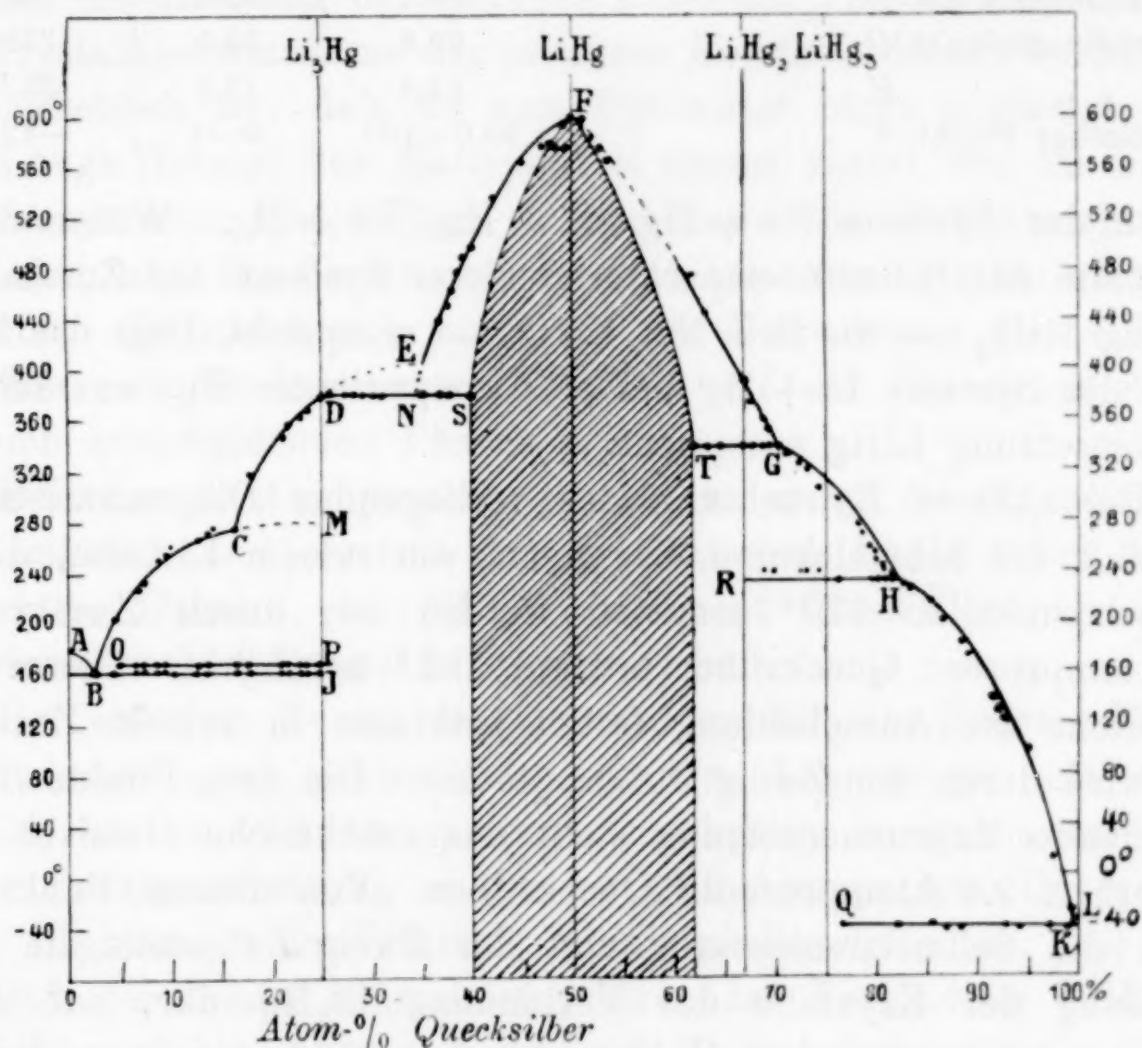


Fig. 1.

Systems  $\text{Li} + \text{Hg}$  als Funktion der Zusammensetzung ist im Diagramme Fig. 1 wiedergegeben.

Das Diagramm ist so konstruiert, daß auf der Abszissenachse die Atomprocente Quecksilber, auf der Ordinatenachse die Schmelzpunkte aufgetragen sind.

Wie aus Fig. 1 ersichtlich, besteht das Diagramm  $ABCDEF G H K L$  aus einer Reihe von Ästen, die auf das Vorliegen einer ebensolchen Anzahl fester Phasen deuten. Die Bedingungen, unter denen die letzteren sich abscheiden, sind durch die folgenden besonderen Punkte charakterisiert.

Seiner allgemeinen Form nach unterscheidet sich das vorstehende Diagramm bedeutend von den entsprechenden Schmelz-



Tabelle 2.

Besondere Punkte	Atomprocente		Temperatur in °
	Hg	Li	
Eutektischer Punkt <i>B</i> . . . . .	2.4	97.6	162
Umwandlungspunkt <i>C</i> . . . . .	16.4	83.6	275
„ <i>E</i> . . . . .	34.7	65.3	406
Dystektischer Punkt <i>F</i> . . . . .	50.0	50.0	600.5
Umwandlungspunkt <i>G</i> . . . . .	69.9	30.1	338
„ <i>H</i> . . . . .	82.4	17.6	232
Eutektischer Punkt <i>K</i> . . . . .	99.0—100	0—1	—42

kurven der Systeme Na + Hg, K + Hg, Cs + Hg. Während das Maximum der Schmelztemperaturen dieser Systeme der Zusammensetzung  $\text{RHg}_2$  — wo R = Na, K, Cs — entspricht, liegt das Maximum des Systems Li + Hg bei 50 Atomprozenten Hg, was der Zusammensetzung LiHg entspricht.

Bei näherer Betrachtung des vorliegenden Diagramms sehen wir, daß die Schmelzkurve, beginnend von reinem Lithium, dessen Schmelzpunkt zu  $179^\circ$  ermittelt worden ist, durch Zusatz von 2.4 Atomprozent Quecksilber bis auf  $162^\circ$  herabgeht. Dieser Teil entspricht der Ausscheidung festen Lithiums in reinem Zustande und wird durch den Zweig *AB* dargestellt. Die dem Punkte *B* entsprechende Zusammensetzung stellt das eutektische Gemisch dar; es enthält 2.4 Atomprocente Quecksilber. Von diesem Punkte ab steigt die Schmelztemperatur und der Zweig *BC* stellt die Ausscheidung der Krystalle der Verbindung  $\text{Li}_3\text{Hg}$  dar, auf deren Existenz die eutektischen Haltepunkte bei  $162^\circ$  hinweisen, die sich bei den Schmelzen bis zu 24.8 Atomprozent Quecksilber verfolgen lassen. Außer diesen Haltepunkten weisen die Abkühlungskurven der Schmelzen im Intervalle von 2.4 bis zu 24.8 Atomprozent Quecksilber noch einen Haltepunkt bei  $166^\circ$  auf; diese zuerst kaum bemerkbaren Haltepunkte werden immer ausgedehnter und erreichen bei 24.8 Atomprozent Quecksilber ein Maximum; das letztere deutet wahrscheinlich auf das Vorhandensein einer polymorphen Modifikation der Verbindung  $\text{Li}_3\text{Hg}$  hin. Bei dem 16.4 Atomprozent Quecksilber entsprechenden Punkte *C* der Schmelzkurve liegt ein Knick, was wohl darauf hinweist, daß bei weiterer Zugabe von Quecksilber sich eine neue Verbindung bildet, die unter Zersetzung schmilzt.

Die Zusammensetzung dieser Verbindung liefs sich nicht genau feststellen. Die Schmelzkurve steigt beim Zusatz von Quecksilber

aufwärts bis zu 25 Atomprozent Quecksilber (Punkt *D*), und dann treten bei konstanter Temperatur von  $379^{\circ}$  Haltepunkte auf, die sich bis zu 39.9 Atomprozent Quecksilber verfolgen lassen. Die Vermutung der Existenz einer Verbindung  $\text{Li}_3\text{Hg}_2$  wird jedoch durch den weiteren Verlauf des Zweiges *CD* nicht bestätigt; der letztere nämlich verläuft nicht in der Richtung *DE*, wie es danach zu erwarten wäre, sondern erfährt im Punkte *D* einen Knick und nimmt nachher die Richtung der Geraden *DNS* an. Es ist möglich, daß die Krystallisationswärme der primären Krystalle dieser Verbindung so unerheblich ist, daß sie vom Pyrometer nicht angezeigt wird. Die Länge (Dauer) der Haltepunkte nimmt zuerst von 25 bis zu 33 Atomprozent Quecksilber zu und dann bis 39.9 Atomprozent allmählich ab. Ein Zerfall in zwei Schichten wird hierbei nicht beobachtet. Es lassen sich somit aus der Betrachtung dieses Teiles der Kurve keine bestimmten Schlüsse auf die Zusammensetzung der sich ausscheidenden Phasen ziehen.

Bei etwa 33 Atomprozent Quecksilber steigt die Schmelzkurve steil aufwärts und erreicht den dystektischen Punkt *F* bei  $600.5^{\circ}$  bei einem Gehalte von 50.0 Atomprozent Quecksilber, was der stöchiometrischen Formel  $\text{LiHg}$  entspricht.

Bei weiterem Zusatz von Quecksilber fällt die Kurve. Es gelang hierbei unter gewissen Bedingungen Legierungen mit einem Gehalte bis zu 52.4 Atomprozent Quecksilber zu gewinnen. Von dieser Zusammensetzung ab bis zu 61.8 Atomprozent Hg wurden keine Legierungen des Lithiums mit Quecksilber erhalten, weil nämlich bei der hohen Schmelztemperatur der Verbindung  $\text{LiHg}$  die quecksilberreicheren Legierungen in  $\text{LiHg}$  und Quecksilber zerfallen. Letzteres destilliert über und es bleibt eine Legierung, die ihrer Zusammensetzung nach derselben Verbindung  $\text{LiHg}$  entspricht. Später jedoch gelang es bei den kalorimetrischen Bestimmungen auch in diesem Gebiete Legierungen zu erhalten, man muß nur beim Zusatz der quecksilberreicheren Legierung zu der Verbindung  $\text{LiHg}$  das Gefäß hermetisch verschließen, dann erfolgt das Zusammenschmelzen unter dem Drucke der Quecksilberdämpfe.

Da durch die gewonnenen Ergebnisse der Charakter der Kurve in diesem Gebiete vollständig gekennzeichnet ist, so wurden keine Versuche an den Gemischen von 52.4—61.8 Atomprozent Quecksilber angestellt. Bei ihrem weiteren Verlauf fällt die Kurve immerfort bis zum Punkte *G*, der  $338^{\circ}$  und einem Quecksilbergehalt von 61.8 Atomprozent entspricht. Die unteren Haltepunkte bei  $338^{\circ}$



liefen sich erst von 61.8 Atomprozent Quecksilber ab beobachten. Aus der Tatsache, daß die unteren Haltepunkte links vom Maximum verschwinden, kann gefolgert werden, daß die Verbindung  $\text{LiHg}$  im Gebiete von 39.9—61.8 Atomprozent Hg feste Lösungen sowohl mit Lithium wie auch mit Quecksilber zu bilden vermag.

Der Umwandlungspunkt  $G$  deutet auf die Bildung einer neuen festen Phase hin, deren Zusammensetzung sich aus den unteren Haltepunkten bei  $232^\circ$ , die man von 67 Atomprozent Quecksilber ab verfolgen kann, zu  $\text{LiHg}_2$  ergibt. Der Ast  $GH$  entspricht der Krystallisation dieser Verbindung.

Im Punkt  $H$ , der 82.4 Atomprozent Quecksilber entspricht, läßt sich ein Knick beobachten und der Zweig  $HG$  stellt die Krystallisationstemperatur einer neuen Verbindung dar, der die Zusammensetzung  $\text{LiHg}_3$  zuzuschreiben ist, weil die unteren eutektischen Haltepunkte bei  $-42^\circ$  sich von einem Gehalte von 76.4 Atomprozent Quecksilber an verfolgen lassen.

Die Kurve  $HK$  weist keine Knickpunkte auf, was auf das Fehlen irgendwelcher anderer Verbindungen des Lithiums mit Quecksilber hinweist; dieses widerspricht den Angaben anderer Forscher über die Existenz einer Verbindung  $\text{LiHg}_5$ .

Der eutektische Punkt  $K$  liegt zwischen 99.03 Atomprozent Quecksilber und reinem Quecksilber, und der Zweig  $KL$  entspricht der Abscheidung des reinen Quecksilbers.

Es erweist sich somit als der am meisten charakteristische Teil des Diagrammes der Zweig  $EFG$ , der ein Temperaturmaximum  $F$  besitzt; letzteres beweist unzweifelhaft die Existenz einer Verbindung  $\text{LiHg}$ , die ohne Zersetzung bei  $600.5^\circ$  schmilzt; diese Temperatur ist also bedeutend höher als die Schmelztemperatur der Komponenten dieses Systemes. Eine derartige Schmelzpunktserhöhung läßt sich, wie bekannt, unter den Gemischen der Alkalimetalle nur bei  $\text{Na}_3\text{Bi}$ , (Schmelzpunkt  $775^\circ$ ,<sup>1</sup> bei  $\text{Na}_3\text{Sb}$   $856^\circ$ <sup>2</sup> und bei  $\text{K}_3\text{Bi}$  mit dem Schmelzpunkte  $671^\circ$ <sup>3</sup>) beobachten. Im übrigen ist dies beim Lithium nicht der einzige Fall: viele seiner Verbindungen mit anderen Elementen sind sehr schwer schmelzbar. So schmilzt, nach Angaben von GUNTZ,<sup>4</sup> die Verbindung  $\text{LiH}$  bei  $680^\circ$ , ferner schmilzt die von

<sup>1</sup> KURNAKOW, *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **31** (1899), 927; *Z. anorg. Chem.* **23** (1900), 439. — MATHEWSON, *Z. anorg. Chem.* **50** (1906), 187.

<sup>2</sup> MATHEWSON, *Z. anorg. Chem.* **50** (1906), 192.

<sup>3</sup> SMITH, *Z. anorg. Chem.* **56** (1907), 125.

<sup>4</sup> GUNTZ, *Compt. rend.* **122** (1895), 244; **123** (1896), 694.

OUVRARD<sup>1</sup> und GUNTZ<sup>2</sup> erhaltene Verbindung  $\text{Li}_3\text{N}$  noch nicht einmal bei Rotglut; das von LEBEAU<sup>3</sup> dargestellte  $\text{Li}_3\text{Sb}$  schmilzt erst oberhalb  $950^\circ$  und endlich fanden TAMMANN und MASING<sup>4</sup> den Schmelzpunkt von  $\text{Li}_4\text{Sn}$  bei  $680^\circ$ .

Die Verbindung  $\text{LiHg}$  scheidet sich in würfelförmigen Kristallen ab und unterscheidet sich von den anderen Verbindungen des Lithiums mit Quecksilber, die eine nadelartige Struktur aufweisen. Die Härte dieser Verbindung ist bedeutend höher als die der Komponenten und beträgt 2—3 nach der Skala von MOHS.

Außer  $\text{LiHg}$  weisen die Äste  $BC$ ,  $CDE$ ,  $GH$  und  $HK$  auf noch vier Verbindungen hin, die unter Zersetzung schmelzen; so entspricht der Zweig  $BC$  der Verbindung  $\text{Li}_3\text{Hg}$ , der Zweig  $CDE$   $\text{Li}_n\text{Hg}_2$ , wo  $n = 3$  oder  $4$ ; ferner entspricht der Zweig  $GH$  der Verbindung  $\text{LiHg}_2$  und der Zweig  $HK$  endlich  $\text{LiHg}_3$ .

Die Verbindungen  $\text{Li}_3\text{Hg}$ ,  $\text{LiHg}$  und  $\text{LiHg}_3$  stimmen mit den Angaben von MEY vollkommen überein; die Verbindung  $\text{LiHg}_2$  ist von ihm nicht angegeben worden. Um die Existenz dieser Verbindung zu bestätigen, wurden die Messungen der Bildungswärme von Gemischen mit einem Gehalt von 50—75 Atomprozent Quecksilber vorgenommen.

### Kalorimetrische Beobachtungen.

Die Bestimmung der Bildungswärme der  $\text{Li} + \text{Hg}$ -Gemische wurde nach der von BERTHELOT<sup>5</sup> beim Studium der Bildungswärme von Natrium- und Kaliumamalgamen angewandten Methode ausgeführt.

Diese Methode besteht darin, daß man den bei der Reaktion des betreffenden Gemisches + Säure gewonnenen kalorischen Effekt mit dem bei der Reaktion des reinen Alkalimetalls + Säure erhaltenen vergleicht.

Als Säure diente hierfür Schwefelsäure von konstanter Konzentration, und zwar 1 Mol.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf 626.4 Mol. Wasser. Die Wärmekapazität dieser Säure wurde, gemäß den Angaben von BIRON<sup>6</sup> zu

<sup>1</sup> OUVRARD, *Compt. rend.* 114 (1892), 120.

<sup>2</sup> GUNTZ, *Compt. rend.* 123 (1895), 998.

<sup>3</sup> LEBEAU, *Compt. rend.* 134 (1902), 231.

<sup>4</sup> MASING und TAMMANN, *Z. anorg. Chem.* 67 (1910), 192.

<sup>5</sup> BERTHELOT, *Ann. Chim. Phys.* [5] 18 (1879), 433. 442.

E. BIRON, *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* 1899, 171.



0.990 angenommen: Die angewandte Menge  $\text{H}_2\text{SO}_4$  betrug bei allen Versuchen 501.4 g und der Wasserwert 496.39 cal.

Die Messungen wurden in einem geschlossenen Platinkalorimeter ausgeführt, dessen Gesamtwasserwert einschliesslich des Rührers und des eingetauchten Teiles des Thermometers 8.245 cal. betrug.

Das vorher präparierte Gemisch wurde beim Erstarren sorgfältig durchgerührt. Von diesem Amalgam wurde mittels eisernen Löffels eine gewisse Menge herausgenommen, in Benzin abgekühlt, von der anhaftenden Kruste gereinigt, mehrmals mit Benzin gewaschen und möglichst rasch in ein besonderes Glasgefäß (siehe

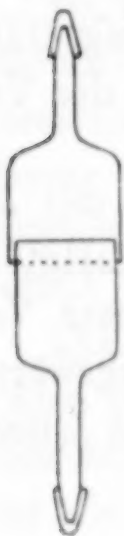


Fig. 2.

Fig. 2) hineingebracht. Die Spuren von Benzin wurden durch einen Strom reinen trockenen Wasserstoffs verjagt; alsdann wurden auf die engen Röhrchen geschliffene Kappen aufgesetzt und das Gefäß gewogen. Das Gewicht des Amalgams ergibt sich aus der Differenz. Bei Benutzung eines solchen Apparates ist eine Oxydation des Alkalimetalles ausgeschlossen. Zur Kontrolle wurde die Kalorimeter-Flüssigkeit nach dem Versuche titriert und das Quecksilber gewogen. Während des Versuches wurde das Gläschen rasch geöffnet und das Amalgam ins Kalorimeter hineingeworfen.

Die Versuchstemperatur war  $18-19^\circ$ . Bei der Berechnung mußte eine Korrektur für die Schmelzwärme des Quecksilbers gemacht werden, die, nach PERSON,<sup>1</sup> 28.2 cal. auf 1 g Quecksilber beträgt. Außerdem mußte noch der Wärmeverlust, der durch infolge des entwickelten Wasserstoffs verdampfendes Wasser verursacht wird, in Rechnung gezogen werden. Diese Wärme beträgt nach THOMSEN<sup>2</sup> 114 cal. auf 1 g Wasserstoff.

Eine Korrektur für die Lösungswärme des gebildeten  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  war nicht erforderlich. Nach THOMSEN beträgt dieselbe beim Lösen von 1 Mol  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  in 600 Mol Wasser 6050 cal. Da die Verdünnung bei unseren Versuchen bedeutend größer war, so kann die Lösungswärme als proportional dem Betrag an metallischem Li gesetzt werden. Die Bildungswärme von  $\text{LiOH}\cdot\text{aq}$  wurde in einem Vorversuch bestimmt, und zwar ergab sie sich zu 52.7 cal. (Mittelwert von 3 Bestimmungen). Diese Zahl kommt der von GUNTZ<sup>3</sup> — 53.2 —

<sup>1</sup> PERSON, *Pogg. Ann.* 73 (1848), 471.

<sup>2</sup> THOMSEN, *Thermochemische Untersuchungen* III, S. 225.

<sup>3</sup> THOMSEN, *Thermochemische Untersuchungen* III, S. 199. 227.

ziemlich nahe und ist bedeutend gröfser als die von THOMSEN<sup>1</sup> ermittelte, nämlich 49.1. Diese Abweichung läßt sich wohl darauf zurückführen, daß das Lithium von THOMSEN unrein war.<sup>2</sup>

Ferner wurde die Bildungswärme der Reaktion  $\text{Li} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Ag}$  gemessen; die dabei erhaltenen Zahlen sind in Tabelle 3 zusammengestellt; der Mittelwert dieser Zahlen, 9635.3 cal. auf 1 g Li, ist den weiteren Rechnungen zugrunde gelegt. Die Bildungswärme eines Grammmol.  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  beträgt demnach  $9635.3 \times 13.88 = 133.7$  cal.

Die Messungsergebnisse der Gemische sind in der Tabelle 3 und Fig. 3 (Kurve 1) wiedergegeben. Die Zahlen sind auf je 1 g des Gemisches bezogen.

Tabelle 3.

Nr. des Versuchs	Atom-% Hg	Atom-% Li	Gewicht d. Li	Gewicht der Legierung	Gesamtzahl der entw. Kalorien	Korrekt. f. die Schmelzwärme	Korrekt. f. das verdampfte Wasser	Korrig. Gesamtzahl der entw. Kalorien	Anzahl d. Kalorien entwickelt von 1 g der Legierung	Anzahl d. Kalorien entw. von 1 g Li	Bildungswärme von 1 g der Leg. in Kalorien
1	—	100.0	0.1288	—	1232.3	—	+2	1234.3	—	—	9573.5
2	—	100.0	0.1320	—	1278.1	—	+2.1	1280.2	—	—	9697.0
3	50.67	49.33	0.1244	3.7657	824.5	+10.3	+2	836.8	318.0	222.2	96.8
4	50.85	49.15	0.1488	4.5348	985.0	+12.4	+2.4	999.8	316.2	220.4	95.8
5	61.63	38.37	0.1543	7.2164	927.5	+19.9	+2.5	949.9	206.0	131.6	74.4
6	65.38	34.62	0.1275	6.9908	795	+19.3	+2	816.3	175.7	116.8	58.9
7	68.49	31.51	0.1291	8.1264	774	+22.6	+2.1	798.3	153.1	98.3	54.8
8	74.29	25.71	0.0976	8.1379	567.7	+22.7	+1.6	592.0	115.6	72.7	42.9

Auf der Abszissenachse des Diagrammes sind die Atomprocente Quecksilber, auf der Ordinatenachse die Bildungswärmen, ausgedrückt in kleinen Kolonien auf je 1 g des Gemisches, aufgetragen.

Wie aus dem Diagramm ersichtlich, besteht die Kurve aus zwei Zweigen *AB* und *BC*. Der Zweig *AB* entspricht der Verbindung  $\text{LiHg}$ , der Zweig *BC* der Verbindung  $\text{LiHg}_2$ , was aus dem Vorhandensein eines Knickes *B* bei 66 Atomprozent Quecksilber hervorgeht.

<sup>1</sup> GUNTZ, *Compt. rend.* 123 (1896), 695. Siehe auch DE FORCRAND, *Ann. Chim. Phys.* [8] 9 (1906), 141. 235.

<sup>2</sup> Nach den Analysen von OUVARD (l. c.) war die Zusammensetzung des reinsten Lithiumpräparates in damaliger Zeit folgende:

Li . . . . .	81.71 %
N . . . . .	4.46 „
Andere Beimengungen . . .	13.83 „



Zum Vergleich sind hier (Tabelle 4) die von BERTHELOT bei den Natrium- und Kaliumamalgamen erhaltenen Werte angeführt; letztere sind auf das 1 g-Gewicht des Amalgams umgerechnet.

Wie ersichtlich, lassen die Knicke *G* und *H* (Fig. 3) der Kurve 2, die der Bildungswärme der Natriumamalgame entspricht, auf die

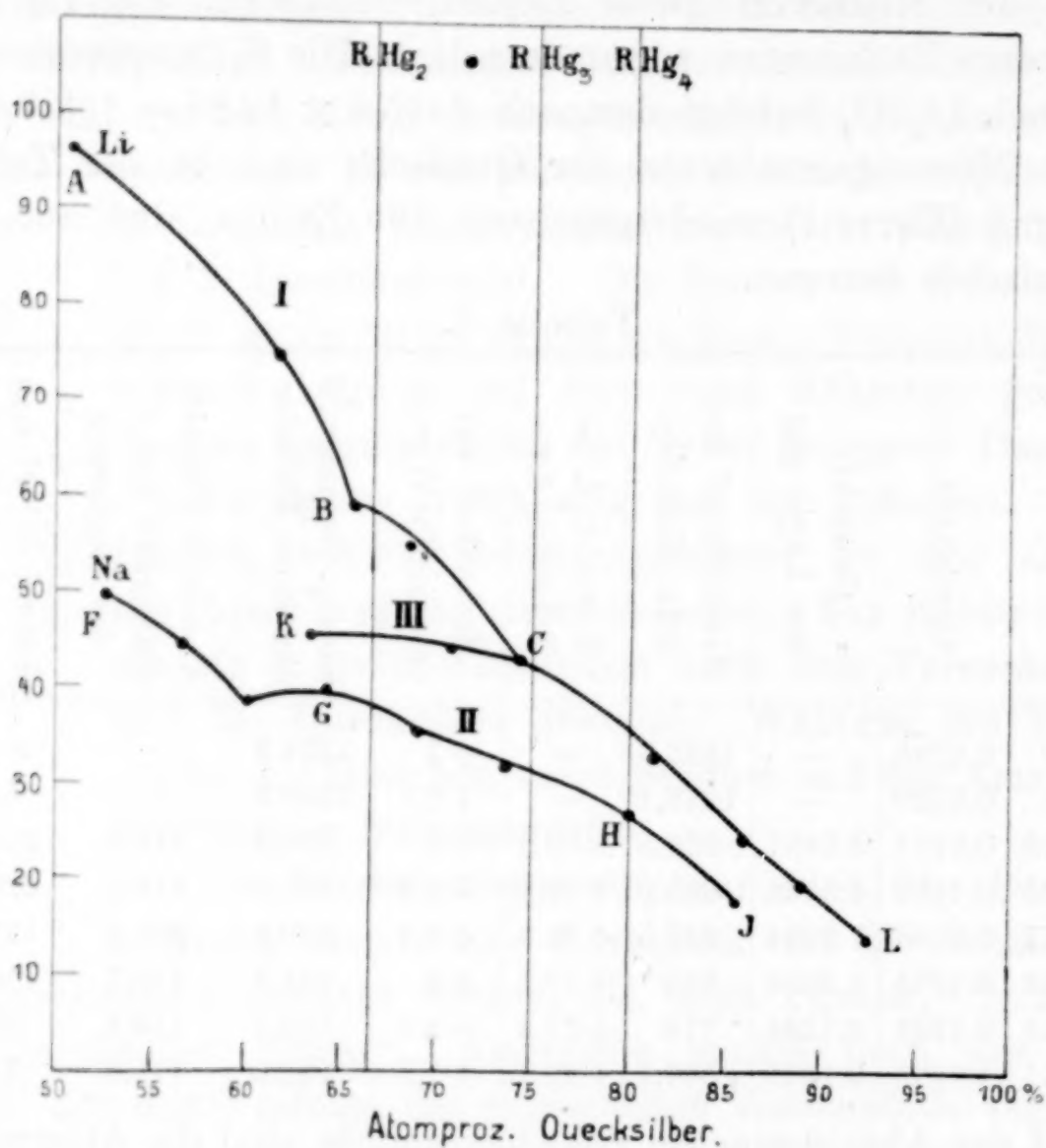


Fig. 3.

Existenz zweier Verbindungen  $\text{NaHg}_2$  und  $\text{NaHg}_4$  schließen, was auch durch die von KURNAKOW und später von SCHÜLLER erhaltenen Schmelzdiagramme bestätigt worden ist.

Ebenso kann aus dem horizontalen Verlauf des Zweiges *KC* und aus dem Knickpunkte *C* der den Kaliumamalgamen entsprechenden Kurve 3 (Fig. 3) die Existenz der Verbindungen  $\text{KHg}_2$  und  $\text{KHg}_3$  gefolgert werden, was ebenfalls durch die Schmelzdiagramme von KURNAKOW und JÄNECKE bestätigt wurde.

Demnach ist auch im vorliegenden Falle aus dem Vorhandensein von Knickpunkten auf der den Bildungswärmen von  $\text{Li} + \text{Hg}$  entsprechenden Kurve auf die Ausscheidung einer neuen Phase zu schließen.

Tabelle 4.

Nr.	Atom-% Hg	Atom-% Na	Bildungswärme v. BERTHELOT auf auf 1 g-Atom Na in grossen Kal.	Bildungswärme angew. a. 1 g d. Leg. in kleinen Kalorien	Zusammen- setzung der Verbindung
1	52.7	47.3	12.1	49.2	NaHg <sub>2</sub>
2	56.6	43.4	12.7	44.7	
3	60.0	40.0	12.5	38.7	
4	64.3	35.7	15.3	39.9	
5	69.0	31.0	16.8	35.8	
6	73.7	26.3	18.7	32.0	NaHg <sub>4</sub>
7	80.0	20.0	22.3	27.0	
8	85.7	14.3	21.6	17.6	
		Atom-% K			
1	63.3	36.7	17.6	45.8	KHg <sub>2</sub>
2	70.6	29.4	23.0	44.3	KHg <sub>3</sub>
3	74.0	26.0	26.2	43.0	
4	81.3	18.7	29.8	32.7	
5	86.0	14.0	30.6	24.1	
6	88.9	11.1	32.3	19.1	
7	92.3	7.7	34.2	14.0	

Somit wird die Existenz der Verbindung LiHg<sub>2</sub> auch durch die kalorimetrischen Beobachtungen vollauf bestätigt.

Für die Existenz dieser Verbindung sprechen auch die Untersuchungen von TAMMANN und MASING<sup>1</sup> über das System Li + Cd, bei dem sich ebenfalls eine Verbindung LiCd<sub>2</sub> ergab.

Rechnet man die Bildungswärme von LiHg auf 1 Grammmol. Lithium um, so erhält man 20.2 cal., ein Wert, der sehr beträchtlich ist und der dem von NERNST<sup>2</sup> für die Verbindung HgO = 20.7 cal. sehr nahe kommt.

Auch die Verbindungen des Lithiums mit anderen Elementen bilden sich unter grosser Wärmeentwicklung; so beträgt die Bildungswärme von LiH 21.6 cal. und die von Li<sub>3</sub>N 16.5 cal.<sup>3</sup> auf 1 Grammol. Lithium.

Tabelle 5 ergibt einen Vergleich über die Fähigkeit des Lithiums einerseits und des Magnesiums andererseits mit den Schwermetallen der unpaaren Reihen der II. Gruppe des periodischen Systems Verbindungen zu bilden.

Aus ihr geht hervor, dass sämtliche Alkalimetalle und auch

<sup>1</sup> l. c.

<sup>2</sup> NERNST, *Zeitschr. phys. Chem.* 2 (1888), 27.

<sup>3</sup> GUNTZ, l. c.



Tabelle 5.

	Zn	Cd	Hg
Mg	MgZn <sub>2</sub> <sup>1</sup>	MgCd <sup>1</sup>	MgHg, MgHg <sub>4</sub> <sup>2</sup>
Li	—	LiCd, LiCd <sub>2</sub>	Li <sub>3</sub> Hg, LiHg, LiHg <sub>2</sub> , LiHg <sub>3</sub>
Na	NaZn <sub>11</sub> <sup>3</sup>	NaCd <sub>2</sub> , NaCd NaCd <sub>9</sub> ? <sup>4</sup>	Na <sub>3</sub> Hg, Na <sub>5</sub> Hg <sub>2</sub> , Na <sub>3</sub> Hg <sub>2</sub> , NaMg, Na <sub>12</sub> Hg <sub>13</sub> , NaHg <sub>2</sub> , NaHg <sub>4</sub>
K	KZn <sub>11</sub> <sup>5</sup>	KCd <sub>7</sub> , KCd <sub>11</sub> <sup>5</sup>	KHg, KHg <sub>2</sub> , KHg <sub>3</sub> , KHg <sub>5</sub> oder KHg <sub>8</sub> , KHg <sub>10</sub>
Cs	—	—	Cs <sub>2</sub> Hg? CsHg, CsHg <sub>2</sub> , CsHg <sub>4</sub> , CsHg <sub>6</sub> , CsHg <sub>10</sub>

Magnesium mit Zn, Cd und Hg Verbindungen bilden, deren Anzahl mit steigendem Atomgewicht des Schwermetalls zunimmt. Quecksilber besitzt hiernach die größte Fähigkeit, verschiedenartige Verbindungen mit den Alkalimetallen zu bilden; und zwar ist die Anzahl dieser Verbindungen bei Lithium am geringsten, ebenso bei Magnesium; auch ist die Zusammensetzung der Lithiumamalgame denen des Magnesiums sehr ähnlich.

Auf die Natur der Mg + Hg-Legierungen ist bis jetzt noch nicht näher eingegangen worden; indessen liegen einige Angaben über die Existenz einer Verbindung MgHg vor, der ein Schmelzpunktsmaximum zukommt. Ein Vergleich der Schmelzdiagramme der Systeme: Li + Cd, Li + Hg und Mg + Cd einerseits, bei denen die Verbindungen LiCd, LiHg und MgCd sich als die am meisten charakteristischen erweisen, mit dem Systeme Na + Cd andererseits, bei dem die Verbindung NaCd (siehe Tabelle 5) die charakteristische ist, läßt auf die Existenz der Verbindung MgHg a priori schließen.

Somit gelangt man zum Schluß, daß Lithium, auch im metallischen Zustande in manchen reinen Eigenschaften dem Magnesium mehr als den anderen Metallen der Alkaligruppe ähnelt.

<sup>1</sup> GRUBE, *Z. anorg. Chem.* **49** (1906), 72. 77.

<sup>2</sup> BACHMETJEW u. WZAROW, *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **25** (1893), 133. 214.

<sup>3</sup> MATHEWSON, *Z. anorg. Chem.* **48** (1906), 196.

<sup>4</sup> KURNAKOW und KUSNIETZOW, *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **31** (1899), 927; *Z. anorg. Chem.* **23** (1900), 439. — KURNAKOW, *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **38** (1906), 809; *Z. anorg. Chem.* **52** (1907), 173. — MATHEWSON, *Z. anorg. Chem.* **50** (1906), 180.

<sup>5</sup> SMITH, *Z. anorg. Chem.* **56** (1907), 114. 119.

*St. Petersburg, Polytechn. Institut Kaiser Peters des Großen. Laboratorium für allgemeine Chemie.*

Bei der Redaktion eingegangen am 2. Mai 1911.

## Über einige Fehlerquellen bei der gasometrischen Nitrat- und Nitritbestimmung nach Schlösing bzw. Piccini.

Von

OTTO RUFF und EWALD GERSTEN.

Die gasometrische Bestimmung der Salpeter- und salpetrigen Säure in Nitraten und Nitriten nach SCHLÖSING<sup>1</sup> bzw. PICCINI<sup>2</sup> wird noch immer so häufig angewandt, daß einige Schwierigkeiten, denen wir bei ihrem Gebrauch begegneten und einige Versuche, ihre Ursachen zu erkennen und soweit möglich zu beseitigen, auch allgemeineres Interesse finden dürften.

Enthalten die zu analysierenden Nitrat- oder Nitritlösungen Arsenite oder Sulfide, so wechselt die Ausbeute an Stickoxyd mit den Versuchsbedingungen und ist stets zu klein.

Durch die im nachstehenden beschriebenen Versuche konnten wir feststellen, daß die Stickoxydverluste durch die besondere reduzierende Wirkung der arsenigen Säure auf die Salpetersäure und diejenige des Schwefelwasserstoffs auf die Salpeter- und salpetrige Säure in saurer Lösung bedingt waren. Wenn auch bereits bekannt war, daß durch Zinnchlorür und Salzsäure Salpetersäure bis zu Ammoniak reduziert werden kann und daß Stickoxyd mit Chromchlorür und Salzsäure eine überaus beständige Chromonitrosoverbindung bildet,<sup>3</sup> daß also die Gegenwart so stark reduzierender Stoffe die Stickoxydentwicklung zweifellos beeinträchtigen mußte,

---

<sup>1</sup> SCHLÖSING, *Journ. prakt. Chem.* 62, 142.

<sup>2</sup> PICCINI, *Ber.* 1881, 1168 und PELLET, *Chem. Centrbl.* 1900 II, 1009.

<sup>3</sup> Kocht man Nitratlösungen in Gegenwart von Chromchlorür mit Ferrichlorid und Salzsäure, so bleibt der größere Teil des Stickoxyds in der Lösung, wohl in Form einer Chromonitrosoverbindung gebunden; Ammoniak ließe sich in solcher Lösung nicht nachweisen.



so war eine solche Wirkung von der verhältnismäßig schwachen arsenigen Säure und dem Schwefelwasserstoff a priori doch kaum zu erwarten; um so weniger als die gasometrische Methode sich gerade dann bei der Bestimmung von Nitraten und Nitriten bewährt hatte, wenn diese, wie z. B. in Düngestoffen, mit organischer Substanz vermischt waren.

#### Einfluss der arsenigen Säure.

Bei der Bestimmung von Nitraten, welche die Verwendung einer stark sauren Eisenchlorürlösung nötig macht, veranlasst die Gegenwart von Arsenit in der zu analysierenden Lösung um so größere Verluste an Stickoxyd, je größer die Menge der in der Lösung enthaltenen arsenigen Säure und die Salzsäurekonzentration der zu erhitzenden Lösungen ist (Versuchsreihe I).

Die Bestimmungen wurden in dem von TIEMANN und SCHULZE<sup>1</sup> modifizierten und von L. L. DE KONINCK<sup>2</sup> verbesserten Apparat ausgeführt, in dessen Gasableitungsrohr wir ein T-Stück einfügten, um das Luftleerkochen der Apparatur rascher und bequemer erreichen zu können. Die zu analysierende Kaliumnitratlösung, immer 50 ccm, wurde (eventl. nach Zusatz von Arsenitlösung) erst ausgekocht, bis auf 25 ccm, dann wurden 20 ccm gesättigte Ferrochloridlösung zugleich mit soviel Wasser und Salzsäure (alles zuvor ausgekocht) in den Apparat eingelassen, dass nach Neutralisation des Alkalis der Arsenitlösung die in der Tabelle angegebene Konzentration an freier Salzsäure noch übrig blieb und dass das Gesamtvolum der Lösung dann 70 ccm betrug. Das entwickelte Gas (I, 1) wurde in einem Azotometer über Natronlauge aufgefangen. Es enthielt, wie sich durch Absorption des Gases in alkalischer Natriumsulfitlösung feststellen liefs,<sup>3</sup> neben Stickoxyd (I, 2) auch noch Stickstoff (I, 3), und zwar in größerem Betrag als dies bei arsenitfreien Lösungen für gewöhnlich der Fall zu sein pflegte (vgl. I, a mit I, b bis e). Das Stickstoffvolum betrug durchschnittlich 0.36 ccm, während LIECHTI und RITTER einen unabsorbierbaren Rest von durchschnittlich unter 0.1 ccm beobachtet hatten. Bei Berücksichtigung des Mehrbetrages an Stickstoff, über 0.36 ccm hinaus, der auf Stickoxyd umgerechnet<sup>4</sup>

<sup>1</sup> TIEMANN und SCHULZE, *Zeitschr. analyt. Chem.* **9** (1870), 401. — *Ber. deutsch. chem. Ges.* **6** (1875), 1041.

<sup>2</sup> L. L. DE KONINCK, *Zeitschr. analyt. Chem.* **33**, 1894.

<sup>3</sup> Divers., *Chem. Soc. Proc.* **198** (1898/99), 22.

<sup>4</sup> 1 Vol. N<sub>2</sub> entsprechend 2 Vol. NO<sub>2</sub>.

(I, 4) und dem Stickoxydvolum zugezählt wurde, wurden die Stickoxydverluste (I, 5) zwar etwas verringert, aber doch nicht gänzlich beseitigt. Die Verluste waren dadurch bedingt, daß nach Zugabe der Salzsäure unter der Wirkung der arsenigen Säure die Salpetersäure teilweise zu salpetriger Säure reduziert wurde, worauf dann diese letztere zum Teil zu NO und Salpetersäure weiter zerfiel, zum Teil aber auch mit den Wasserdämpfen als solche fortgeführt und damit der direkten Bestimmung als Stickoxyd entzogen wurde. Die verlorene salpetrige Säure konnten wir in der Natronlauge des zum Auffangen des Stickoxyds bestimmten Azotometers quantitativ wiederfinden, als sie ein gedampft und mit Ferrochlorid und Salzsäure erneut destilliert wurde; aber merkwürdigerweise erhielt man sie auch aus dem Azotometerinhalt wieder zum Teil als Stickstoff (I, d). Die Verluste an Stickoxyd wurden um so größer, je größer die Arsenigsäure- und je kleiner die Salzsäurekonzentration in der zu destillierenden Flüssigkeit war (vgl. Versuch I, a, b mit c und c mit d).

Versuchsreihe I (0.1012 g  $\text{KNO}_3$ ).

Angewandte Lösung	Entwick. Gas ccm 0°/760 mm	NO in ccm	unabsorbiert	$\text{N}_2$ auf NO berechnet	Verlust in %	Azotometerin- halt = Gas ccm	Hiervon $\text{N}_2$ (unabs.)	auf NO berechnet	Azotometer- inhalt gibt NO	Gesamt- taus- beute an NO	NO in %
a) 20 ccm $\text{FeCl}_2$ , 25 ccm HCl 2 n HCl	21.77	21.41	0.36	—	—	—	—	—	—	21.41	—
b) Dieselbe Lsg. mit 0.1 g $\text{As}_2\text{O}_3$ 2 n HCl	21.18	20.82	0.36	—	2.71	0.45	0.12	0.26	0.59	21.41	100
c) Dieselbe Lsg. mit 0.5 g $\text{As}_2\text{O}_3$ 2 n HCl	20.84	20.60	0.47	0.22	3.79	0.50	0.17	0.36	0.69	21.51	100.51
d) Dieselbe Lsg. mit 1.0 g $\text{As}_2\text{O}_3$ 2 n HCl	20.88	20.71	0.52	0.32	3.27	0.45	0.15	0.32	0.62	21.65	101.12
e) Dieselbe Lsg. mit 0.1 g $\text{As}_2\text{O}_3$ 4 n HCl	21.44	21.13	0.40	0.08	1.31	0.21	0.04	0.08	0.25	21.46	100.23
f) Dieselbe Lsg. mit 1.0 g $\text{As}_2\text{O}_3$ u. 4 n HCl	21.37	21.08	0.40	0.08	1.54	0.20	0.05	0.11	0.26	21.42	100.05

Daß der aufgefangene Stickstoff in allen Fällen kein Stickoxydul enthielt, stellten wir noch besonders fest, indem wir den



nach der Absorption des Stickoxyds uns bleibenden Stickstoff mit Wasserstoff mischten und in einer Quecksilberexplosionspipette längere Zeit dem Induktionsfunken aussetzten. (Der Stickstoff verdankt jedenfalls einer besonderen neben der Stickoxydbildung hergehenden Reaktion seine Entstehung; er scheint in um so größerer Menge aufzutreten, je größere Salzsäurekonzentrationen bei der Reduktion der Salpetersäure durch Ferrochlorid Verwendung finden; doch sind daneben für seine Bildung sicherlich auch noch andere uns unbekannte Umstände von Bedeutung.)

Dafs unsere Erklärung von der Wirkung der arsenigen Säure richtig ist, mag auch noch die folgende Versuchsreihe zeigen, in der die Wirkung von Arsenigsäure allein (also ohne Ferrochlorid) auf Salpetersäure unter den Versuchsbedingungen der SCHLÖSING-schen Methode studiert wurde.

Zu der ausgekochten Nitrat-Arsenitlösung wurde Salzsäure zugegeben und gekocht, bis die bald recht langsam werdende Gasentwicklung beendet war; es blieb bei ausreichenden Arsenigsäuremengen im Kolben keinerlei Stickstoffverbindung zurück. Das im Azotometer aufgefangene Gas wurde wieder wie oben analysiert, in Versuch c) ebenso auch die Azotometerflüssigkeit. Es zeigt sich,

Versuchsreihe II (0.1011 g  $\text{KNO}_3$ ).

Gesamtvolum 50 ccm.

	1 Zusammensetzung der Lösung	2 Gas ccm	3 hiervon $\text{N}_2$ ccm	4 Verlust %	5 Bemerkungen
	20 ccm $\text{FeCl}_2$ -Lsg. $\text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$ bis $\frac{3}{1}$ -norm. }	22.01 (22.4 theor.)	0.26	0	Normalbestimmung
a)	0.25 g $\text{As}_2\text{O}_3$ $\text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$ bis $\frac{4}{1}$ -norm. }	10.83	0.30	50	Salzsäure- konzentration konstant
b)	0.5 g $\text{As}_2\text{O}_3$ $\text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$ bis $\frac{4}{1}$ -norm. }	14.44	0.27	33.9	
c)	1.00 g $\text{As}_2\text{O}_3$ sonst wie vor }	14.38	0.32	33.9	
d)	0.5 g $\text{As}_2\text{O}_3$ $\text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$ bis $\frac{1.75}{1}$ -norm. }	3.24	0.25	84.3	Salzsäure- konzentration kleiner
e)	1.25 g $\text{As}_2\text{O}_3$ $\text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$ bis $\frac{3.5}{1}$ -norm. }	12.80	0.3	41.2	Azotometerinhalt analysiert s. u.

dafs bei Gegenwart hinreichend grofser Arsenigsäuremengen alle Salpetersäure reduziert wird und quantitativ zum Teil als Stickoxyd, zum Teil als salpetrige Säure in das Azotometer übergeht (II, e); hierbei ist für die Menge der überdestillierenden salpetrigen Säure die Arsenigsäurekonzentration nur so lange von Bedeutung, als es sich um kleinere Mengen handelt (vgl. II, a mit b und c), von um so gröfserer dagegen die Salzsäurekonzentration (vgl. II, b mit d). Der Gasverlust wurde um so gröfser, je kleiner die Salzsäurekonzentration war.

Der Azotometerinhalt von diesem Versuche ergab bei der Destillation mit Ferrochlorid und Salzsäure 5.86 ccm Gas, enthaltend 2.97 ccm  $N_2$  und 3.89 ccm NO, so dafs die Gesamtmenge entwickelten Gases  $15.39 \text{ ccm NO} + 3.27 \text{ ccm } N_2 = 6.54 \text{ ccm NO} = \frac{21.93 \cdot 100}{22.27} = 98.3\%$  der Theorie beträgt.

In neutraler oder alkalischer Lösung wird eine Reduktion des Nitrats durch das Arsenit zu Stickoxyd oder Nitrit merkwürdigerweise nicht herbeigeführt, obwohl die reduzierende Kraft der arsenigen Säure in saurer Lösung geringer ist als in alkalischer.<sup>1</sup> Sie geht vielmehr erst in saurer Lösung vor sich. Wir konnten dies beweisen, indem wir nach längerem Kochen von Nitratlösungen mit Arsenitlösungen das Arsenit und das möglicherweise gebildete Arseniat durch eine Mischung von Kalkwasser und Calciumchloridlösung fällten und das Filtrat von Calciumarsenit und Arseniat qualitativ und quantitativ auf salpetrige Säure prüften. Das erstere geschah mit Hilfe von Diphenylaminschwefelsäure und ergab überhaupt keine Reaktion. Das zweite durch Oxydation des Filtrats mit Permanganat in saurer Lösung. Hierbei verbrauchten Filtrate von reinem Calciumarsenit fast genau dieselbe Menge Permanganat wie Filtrate von Calciumarsenit, die aus Nitratlösungen in der oben geschilderten Weise erhalten worden waren.

Für die Bestimmung von Nitriten diene uns reines Silbernitrit als Ausgangsmaterial, das nach der Vorschrift von TREADWELL<sup>2</sup> mit Chlorkalium umgesetzt wurde. Wir überzeugten uns zunächst, dafs entsprechend den Angaben von PICCINI und PELLET (l. c.) aus Nitritlösungen beim Kochen mit Eisenchlorürlösung ohne Salzsäurezusatz die berechneten Mengen Stickoxyd entwickelt wurden, dafs

<sup>1</sup> ABEGG, Handb. d. anorg. Chem. III 3, S. 535.

<sup>2</sup> TREADWELL, Lehrb. d. analyt. Chem. 1907 II, S. 256.



dagegen bei Verwendung freier Salzsäure zu geringe Mengen erhalten wurden. (Versuchsreihe III, a und b.)

Wir fanden auch in diesem Falle alles fehlende Stickoxyd als salpetrige Säure im Azotometer wieder. Das aus dem Azotometerinhalt entwickelte Stickoxyd erwies sich aber im Gegensatz zu den früheren Versuchen als stickstofffrei (III, b).

Fügt man der Nitritlösung Arsenitlösung hinzu (III, c), so erhält man ohne Salzsäurezusatz wiederum die theoretischen Werte; die Gegenwart von Arsenit schadet in diesem Falle also gar nichts; freie Säure macht die Bestimmung natürlich fehlerhaft (III, d); doch lassen sich die Verluste dadurch erheblich einschränken, daß man auf dem Siedekolben einen Rückflusskühler anbringt, der die Salpetrigsäure zurückhält (III, e), so daß sie vom Eisensalz allmählich fast vollständig zu Stickoxyd reduziert werden kann. Die Ferrochloridlösung läßt sich ohne weiteres durch Ferrosulfatlösung ersetzen (III, f), doch darf auch in solchem Fall neben dem Ferrosulfat freie Schwefelsäure nicht Verwendung finden.

Versuchsreihe III (50 ccm Nitritlösung entspr. 21.85 ccm NO).  
Gesamtvolum 70 ccm.

	Zusammensetzung der Lösung	Gas ccm	hiervon N <sub>2</sub> ccm	Verlust %	Bemerkungen
a)	20 ccm FeCl <sub>2</sub> -Lsg.	21.78	0.07	0	Normalbestimmung
b)	Dasselbe in 1.8-norm. HCl	15.95	0.49	24.8	Der Azotometerinhalt ergab noch 5.56 ccm NO = 25.4%
c)	20 ccm FeCl <sub>2</sub> -Lsg. 2.0 g As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21.7	0.1	0.3	
d)	Dasselbe in 2.5-norm. HCl	17.75	0.33	17.2	Der Azotometerinhalt ergab noch 3.61 ccm NO = 16.7%
e)	Dasselbe, jedoch mit Rückflusskühler	19.95	0.31	7.3	Der Azotometerinhalt ergab noch 1.19 ccm NO = 5.4%
f)	20 ccm FeSO <sub>4</sub> -Lsg.	21.7	0.09	0.3	
g)	Dasselbe in 0.6 norm. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	18.32	0.1	15.7	Der Azotometerinhalt ergab noch 2.81 ccm NO = 12.85%

Es ist also auch diese Versuchsreihe ein Beleg dafür, daß die bei der Bestimmung von Nitraten durch die Gegenwart von Arsenigsäure veranlaßten Störungen lediglich von einer Reduktion der Salpetersäure zu salpetriger Säure herrühren.

### Einfluss des Schwefelwasserstoffs.

**Nitratbestimmungen.** Die Versuche wurden in der Weise angestellt, dass zur luftleer gekochten Nitratlösung ausgekochte Natriumsulfidlösung und Eisenchlorürlösung hinzugegeben wurde und dann Salzsäure im Überschuss. Hierbei löste sich unter Schwefelwasserstoffentwicklung das Ferrosulfid und es bildete sich teils schon in der Kälte, teils erst beim Kochen Stickoxyd, das in alkalischer Natriumsulfidlösung vollständig löslich war, also ausschließlich aus Stickoxyd bestand. Der Schwefelwasserstoff wurde von der alkalischen Azotometerflüssigkeit aufgenommen. Die erhaltenen Stickoxydmengen waren viel zu klein; Salpetrigsäure liess sich in der Azotometerflüssigkeit nicht nachweisen, dafür fand sich in der Reaktionsflüssigkeit Ammoniak, und zwar genau in derjenigen Menge, um die zu wenig Stickoxyd entwickelt worden war. (Versuchsreihe IV, a und b.)

**Nitritbestimmungen.** Versuche mit Nitritlösungen zeigten das gleiche Ergebnis. Es wurden bei diesen nach dem Zusatz von Eisenchlorür zu der natriumsulfidhaltigen Nitritlösung nur soviel Salzsäure verwendet, dass gerade alles Schwefeleisen gelöst war. (Versuchsreihe IV, c und d.)

### Versuchsreihe IV.

	Angewandte Lösung	Entwickeltes Gas	Gebildetes Ammoniak in ccmNO	Gesamtausbeute
a)	0.1001 g $\text{KNO}_3$ 20 ccm $\text{FeCl}_2$ -Lsg. 30 ccm $\text{HCl}$ }	20.95	—	100
b)	Dasselbe mit 10 ccm $\text{Na}_2\text{S}$ -Lsg.	16.70	4.40	100.5
c)	0.0805 g $\text{KNO}_2$ in 50 ccm 20 ccm $\text{FeCl}_2$ -Lsg. }	21.66	—	100
d)	Dasselbe mit 10 ccm $\text{Na}_2\text{S}$ -Lsg.	15.20	6.24	99%

Es ergibt sich also aus diesen Versuchen, dass die gasometrische Bestimmung von Nitraten nach SCHLÖSING in Gegenwart von arseniger Säure oder von Schwefelwasserstoff zu niedrige Werte ergibt — im Falle der arsenigen Säure dadurch, dass ein Teil der Salpetersäure zu Salpetrigsäure reduziert und als solche in die Azotometerflüssigkeit übergeführt wird, im Falle des Schwefelwasserstoffs dadurch, dass neben Stickoxyd auch noch



Ammoniak gebildet wird, das in der sauren Reaktionsflüssigkeit zurückbleibt. Die Bestimmung von Nitriten nach PICCINI wird durch die Gegenwart von arseniger Säure nicht beeinträchtigt, wenn man in neutraler Lösung arbeitet; sie wird aber durch die Gegenwart von Sulfiden unmöglich gemacht, indem Schwefelwasserstoff die salpetrige Säure zum Teil zu Ammoniak reduziert.

*Danzig, Anorgan. u. elektrochem. Laboratorium der Kgl. Techn. Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 25. Juni 1911.

## Über die Sulfide der seltenen Erden.

### II. Mitteilung: Über die Sulfide des Lanthans und Praseodyms.

Von

WILHELM BILTZ.

An anderer Stelle<sup>1</sup> sind von mir vor einigen Jahren zwei Sulfide des Cers beschrieben worden: das Cerssesquisulfid,  $\text{Ce}_2\text{S}_3$ , und das Cerdisulfid,  $\text{CeS}_2$ . Das zweite besitzt nicht den Charakter, den man bei der Fähigkeit des Cers, in Salzen vierwertig aufzutreten, erwarten könnte, sondern es ist ausgesprochenermassen ein Polysulfid. So kann es nicht überraschen, daß sich die Fähigkeit, solche Sulfide zu bilden, auch bei den übrigen seltenen Erden von der konstanten Salzvalenz 3 wiederfindet. Wenn man von der Existenz höherer Oxyde auf die höherer Sulfide schließen will, so war zu dem vorliegenden Zwecke vor allem das Praseodym mit seinem wohlbekannten Superoxyd ins Auge zu fassen. Eine Andeutung der Existenz höherer Oxyde lag ferner beim Lanthan vor: wie JOB<sup>2</sup> fand, vermögen Lanthansalze ebenso wie Cersalze die Oxydation des Hydrochinons durch Chromsäure katalytisch zu beschleunigen. — Was die Sesquisulfide dieser Erden anbelangt, so waren sie zwar schon von MUTHMANN und STÜTZEL<sup>3</sup> beschrieben worden; indessen sind die bereits vor längerer Zeit gemachten Angaben ergänzungsfähig und die Verhältnisse liegen keineswegs so schlicht und schematisch, wie man zuerst annehmen möchte.

Das Lanthanausgangsmaterial stammte aus den Fabriken von Drosbach und von Chenal, Douilhet et Cie. Eines der Präparate von Drosbach wurde nach der Kaliumcarbonatmethode von R. J. MEYER<sup>4</sup> noch besonders gereinigt; indessen liefs sich Cer nach der vorzüglichen qualitativen Methode<sup>5</sup> eben dieses Autors auch

<sup>1</sup> Erste Mitteilung vgl. *Ber.* **41** (1908), 3341.

<sup>2</sup> *Compt. rend.* **136** (1903), 45.

<sup>3</sup> *Ber.* **32** (1899), 3413.

<sup>4</sup> *Z. anorg. Chem.* **41** (1904), 108.

<sup>5</sup> Versetzen der Lösung der Erdchloride mit überschüssiger konzentrierter Kaliumkarbonatlösung, bis der anfänglich entstandene Niederschlag wieder verschwunden ist und Prüfen der klaren Lösung mit einem Tropfen verdünnten Wasserstoffsuperoxyds.



in den Proben aus der Fabrik schon nicht mehr nachweisen. Durch Einengen der Lanthansulfatlösung wurde zunächst das Enneahydrat bereitet, das im Schwefeldampfbade oder bequemer im Heraeustiegelofen bei 500—600° entwässert wurde. Aus dem Gewichtsverluste ergab sich 22.28 und 22.23% Wasser; ber. 22.26%. Zur Analyse der Lanthanverbindungen ist einiges zu bemerken, was in älteren Arbeiten nicht immer berücksichtigt worden ist. Entwässertes Lanthansulfat ist, wie BRAUNER anlässlich der Atomgewichtsbestimmung des Lanthans hervorhob, hygroskopisch, und zwar kann der dadurch veranlasste Fehler auch bei minder anspruchsvollen Analysen ins Gewicht fallen. Die Lösung meines reinen Lanthansulfats war gegen Methylorange neutral, gegen Lackmus schwach sauer. Das zwischen 500 und 600° entwässerte Sulfat löste sich mit einer Spur Trübung; ein nur auf dem Wasserbade getrocknetes Sulfat löste sich völlig klar. Es war mir nicht möglich, Lanthansulfat oder abgeröstete Lanthansulfide lediglich durch Erhitzen in schwefelfreies Lanthanoxyd überzuführen, wie das auffälligerweise MUTHMANN und STÜTZEL bei allen von ihnen untersuchten Erden gelungen war. Vielmehr erwiesen sich die selbst nach langem Glühen im Heraeustiegelofen unter der dissoziationsbefördernden Wirkung von Ammoniakdämpfen erhaltenen Präparate nach der Heparprobe stets als schwefelhaltig, obgleich die Temperatur bisweilen bis zum Erweichen der Porzellantiegelglasur gesteigert worden war. In einem Beispiel wurde statt der erwarteten 0.1828 g  $\text{La}_2\text{O}_3$  eine Auswage von 0.2222 g erhalten, was einem Abbau bis zu dem basischen Sulfat  $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$  entspricht, der 0.2277 g erfordern würde. In Übereinstimmung hiermit steht der Befund BRILLS,<sup>1</sup> wonach bei der systematischen thermischen Zersetzung von Lanthansulfat eben dieses basische Sulfat bei 950—1050° erhalten wird, während Oxyd erst über 1200° entsteht. Berücksichtigt man, daß BRILL mikrochemisch arbeitete, so ist der Abbau größerer Mengen Lanthansulfats bis zum Oxyd mit Hilfe eines einfachen Gebläses in angemessenen Zeiten kaum zu erwarten. Eben wegen dieser Tendenz zur Bildung schwer zersetzlichen basischen Sulfats ist die Fällung von Lanthansulfat mit Ammoniak nicht empfehlenswert. Fällt man mit Oxalsäure, so ist ein merklicher Überschuss freier Mineralsäure zu vermeiden, da man bei der Löslichkeit des Oxalats sonst zu niedrige Werte erhält. Ich pflege das Lanthan aus der mit einigen Tropfen ver-

<sup>1</sup> Z. anorg. Chem. 47 (1905), 469.

dünnter Natriumkarbonatlösung ganz schwach alkalisch gemachten Lösung in der Siedehitze mit siedender Oxalsäurelösung zu fällen, den möglichst kleinen Oxalsäureüberschuß mit Ammoniak abzustumpfen und den Niederschlag nach längerer Zeit kalt zu filtrieren und kalt mit schwach ammoniakalischem Wasser auszuwaschen. Das Filtrat kann bei der Analyse von Lanthansulfat zur Ermittlung der Schwefelsäure dienen; die Schwefelsäure vorher auszufällen, ist natürlich untunlich, da hierbei infolge der Bildung von Lanthanschwefelsäure ein erhebliches Minus entstünde.

0.7035 g entwässerten Lanthansulfats (DROSSBACH) gaben 0.4046 g  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

0.6650 g entwässerten Lanthansulfats (CHENAL, DOUILHET) gaben 0.3835 g  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

0.7035 g entwässerten Lanthansulfats (DROSSBACH) gaben 0.8656 g  $\text{BaSO}_4$ .

	Gef.:	Ber.:
La	49.04%; 49.17%	49.10%
$\text{SO}_4$	50.62%	50.90%

An Praseodymmaterial standen mir drei Proben, die sämtlich von DROSSBACH hergestellt waren, zu Gebote: 1. eine ältere, 2. eine jüngere und 3. eine ältere, mir freundlichst von dritter Seite überlassene Probe. Probe 2 war bei weitem die reinste; über die Zusammensetzung der beiden übrigen wird, da mit ihr der Verlauf der Sulfiddarstellung im engsten Zusammenhange steht, an einer späteren Stelle dieser Abhandlung gesprochen werden. Die Bestimmung des Praseodyms erfolgte durch Fällen mit Oxalsäure, Verglühen und Überführen des entstandenen Mischoxyds in Praseodymsulfatanhydrid durch Lösen des Verglührückstandes in Salpetersäure, Eindampfen mit Schwefelsäure, Abrauchen und Trocknen bei 500—600° unter Zusatz von etwas Ammoniumkarbonat. Ebenso verfuhr man bisweilen übrigens auch bei der Auswage von Lanthan.

Im Verlaufe der Arbeit, bei der sehr häufig das Ausgangsmaterial aus den erhaltenen Präparaten zurückgewonnen werden mußte, erwies es sich als bequem, über ein Verfahren zu verfügen, das gestattete ohne Eindampfen schnell und ergiebig die Sulfate aus ihren Lösungen abzuscheiden. Es gelingt dies durch Fällen mit Alkohol. Fügt man zu einer neutralen oder nahezu neutralen Lösung von Lanthan- oder Praseodymsulfat etwa  $\frac{3}{4}$  des Volumens Alkohol, so scheiden sich die Sulfate fast quantitativ ab; das abgesaugte Filtrat gibt jeweils mit Oxalsäure nur eine geringe Trü-



bung. Das Praseodymsulfat fällt hierbei als Oktohydrat in schön seidig glänzenden, hellmeergrünen Blättchen, die sich vorzüglich ab-saugen lassen. 2.9000 g der lufttrockenen Substanz gaben bei 500 bis 550° entwässert 0.5860 g Gewichtsabnahme, entsprechend 20.20%  $\text{H}_2\text{O}$ . Berechnet für  $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  20.20%  $\text{H}_2\text{O}$ . Beim Einengen der wässerigen Lösung auf dem Wasserbade scheidet sich, wie bekannt, das Pentahydrat ab. Genau ebenso verhält sich Neodym. 6.4115 g bei Wasserbadtemperatur auskrystallisierten Sulfats verloren bei 500—550° 0.8730 g entsprechend 13.62%  $\text{H}_2\text{O}$ ; für Pentahydrat berechnet 13.51%. Dieses Hydrat ist bisher noch nicht beschrieben worden. Durch Füllen der kalten Lösung mit Alkohol erhält man hell rosarote seidenglänzende Blättchen des Oktohydrats. 1.9306 g gaben bei 500—550° 0.3816 g Gewichtsverlust, entsprechend 19.76%  $\text{H}_2\text{O}$ ; berechnet 19.99%  $\text{H}_2\text{O}$ .

Fällte man neutrale oder schwach schwefelsaure Lanthansulfatlösungen mit der nötigen Menge Alkohol, so erhielt man eine verfilzte, feinkristallisierte Masse von Nadelchen mit 23.3—23.4%  $\text{H}_2\text{O}$ . Liefs man eine Lanthansulfatlösung in dünnem Strahl unter Umrühren in das Fünffache der nötigen Menge Alkohol einfließen, so schied sich ein flockiger, auch unter dem Mikroskop amorph erscheinender Niederschlag ab, der lufttrocken 20.1%  $\text{H}_2\text{O}$  enthielt. Da sich für das Enneahydrat 22.3% Wasser berechnen, so halten die zuerst genannten kristallinen Niederschläge, offenbar zufolge ihrer feinkristallinen Beschaffenheit etwas überschüssiges Wasser zurück. Das zu zweit erhaltene amorphe Präparat nähert sich in seiner Zusammensetzung dem Oktohydrat mit 20.3% Wasser. Indessen dürfte dies zufällig sein; denn LÖWENSTEIN<sup>1</sup> konnte bei der systematischen Entwässerung des Enneahydrats nur ein Hexahydrat und ein Trihydrat erhalten. Die aus den alkoholgefällten Sulfaten gewonnenen wasserfreien Sulfate sind viel lockerer und voluminöser als die mit den aus Wasser kristallisierten Präparaten erhaltenen. Diese lockere Beschaffenheit erwies sich indessen nicht als förderlich für die Umsetzungsgeschwindigkeit mit Schwefelwasserstoff, wie man hätte vermuten können.

Systematische Versuche über die zur Fällung der Sulfate nötige Menge Alkohols ergaben zwischen Lanthan und Praseodym keinen merklichen Unterschied. Je 100 ccm der 0.8—1% igen Sulfatlösungen zeigten bei Zusatz von 50 ccm Alkohol beginnende Trübung, bei 60 ccm deutliche Ausfällung und von 70 ccm an fast völlige Fällung.

<sup>1</sup> Z. anorg. Chem. 63 (1909), 108.

Zur Darstellung der Sulfide erhitzte man die wasserfreien Sulfate, wie früher, in einem getrockneten Schwefelwasserstoffstrom. Die Apparatur und das Verfahren dabei war ganz das früher<sup>1</sup> eingehend beschriebene; besonders bewährte sich zur Ausführung mehrerer Versuche hintereinander die am angegebenen Orte beschriebene und skizzierte Zugvorrichtung. Der benutzte Schwefelwasserstoff passierte eine 2 m lange Schicht von Chlorcalcium; er enthielt ca. 10% Wasserstoff, war aber frei von merklichen Mengen Sauerstoffs; seine Geschwindigkeit betrug etwa eine Blase pro Sekunde. Die Analyse der erhaltenen Produkte auf Schwefel hin war ebenfalls die gleiche, wie früher: Zersetzen der Proben mit Säure, Auffangen des Schwefelwasserstoffs in titrierter Silberlösung und Auswägen eventuell ungelöst gebliebenen Polysulfidschwefels. Zur Zersetzung von Proben, die auf Polysulfid geprüft werden sollen, empfiehlt sich verdünnte Schwefelsäure; nicht Essigsäure, die, wie bereits LIEBERMANN<sup>2</sup> fand, Schwefel etwas löst.

### 1. Lanthansulfide.

a) Lanthandisulfid. Die Existenzgebiete von Lanthanesquisulfid und Lanthandisulfid in einer Schwefelwasserstoffatmosphäre sind nicht so scharf getrennt, wie die der entsprechenden Cerverbindungen, sondern durch ein Gebiet einer festen Lösung beider Stoffe verbunden. Man befindet sich etwas unterhalb der eigentlichen Disulfidzersetzungstemperatur, wie sie sich thermochemisch (vgl. unten) zu ca. 670° ermitteln läßt, schon nicht mehr in dem Gebiete stabiler Existenz dieses Körpers. Man kann also bei der Herstellung des Disulfids nur im günstigen Falle auf ein Präparat von theoretischem Polysulfidgehalte rechnen, sofern die nötige Zeitdauer der Erhitzung nicht überschritten war. „Es zersetzt sich“, wie man früher zu sagen pflegte, „der Stoff bereits unterhalb seiner Entstehungstemperatur“. Am günstigsten arbeitet man bei ca. 580 bis 600°, wobei 2—3 g Sulfat etwa 16 Stunden zur Überführung in Disulfid erforderten.

0.2410 g Substanz verbrauchten 35.5 ccm  $\frac{1}{10}$ -norm.  $\text{AgNO}_3$  und ergaben 0.0173 g Polysulfidschwefel. 0.1824 g Substanz ergaben 0.0126 g Polysulfidschwefel und 0.2545 g  $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ .

<sup>1</sup> Ber. 41 (1908), 3341.

<sup>2</sup> Ber. 10 (1877), 866.



Gef.:	Ber. für $\text{La}_2\text{S}_3 \cdot \text{S}$ :
23.6%	23.7% sulfidischem S
7.8 und 6.9%	7.9% Polys. S
68.5%	68.4% La

Bei Temperaturen von  $500^\circ$  dauerte bei der Schwefelung die völlige Reduktion des Sulfats zu lange, als daß dabei das Disulfid rein erhalten geblieben wäre und es resultierten Präparate mit nur 3.4—6.2% Polysulfidschwefel. Die Farbe des Lanthandisulfids ist braungelb; sein Polysulfidcharakter zeigt sich bei der Zersetzung des Stoffes mit starker Salzsäure durch die Bildung von Wasserstoffpersulfid an.

b) Abbau von Lanthandisulfid zu Lanthanesquisulfid. Eine eingewogene Menge Disulfid wurde in der früher benutzten Versuchsanordnung bestimmte Zeiten im Schwefelwasserstoffstrome den nachstehenden Temperaturen ausgesetzt und die Gewichtsabnahme bestimmt.

$t^\circ$	Zeit	Gewichts- abnahme in %	Farbe der Probe
560	60'	0	braungelb
618	30'	0.1	"
668	8 Std.	6.5	hellgelb
718	60'	7.2	"
817	60'	7.3	"
971	40'	7.3	"
1121	30'	7.4	"

Ein anderer, 4 Stunden lang bei  $590^\circ$  fortgesetzter Versuch ergab bei dieser Temperatur einen Schwefelverlust über 1%. Bei einem dritten Versuch wurde ein Disulfid 4 Stunden lang einer Temperatur von  $720$ — $770^\circ$  ausgesetzt. Es enthielt hinterher laut Analyse noch 0.4% Polysulfidschwefel. Die Schwefelabgabe ist also über ein ziemlich weites Temperaturgebiet verteilt; ein bestimmter Zersetzungspunkt liegt nicht vor; schon bei niedriger Temperatur beginnt die Entschwefelung und noch bei hohen Temperaturen wird etwas Polysulfidschwefel zurückgehalten. Es erinnert dies Verhalten an die einschlägige Schilderung BRAUNERS:<sup>1</sup> „Physikalisch-chemisch ist der Umstand interessant, daß wir uns hier an der Grenze der chemischen Verbindungsfähigkeit befinden; denn die höheren Oxyde

<sup>1</sup> Z. f. Elektrochem. 14 (1908), 527.

(der seltenen Erden) bilden einen Übergang zu den Okklusionen, gerade so, wie die Hydride dieser Elemente einen Übergang zu den Legierungen bilden.“ Bei dem ersten, oben tabellierten Versuch war bei 668° bereits innerhalb einer Stunde eine Abnahme um 2% Schwefel zu bemerken gewesen. Das Einsetzen einer grossen Entschwefelungsgeschwindigkeit liegt also zwischen 618 und 668° und kann zu rund 650° angenommen werden.

c) Lanthansesquisulfid wurde ausser aus dem Disulfid auch direkt aus dem Sulfat erhalten, indem man eine anfänglich eingehaltene Temperatur von 600° allmählich auf 700° steigerte. Wie schon MUTHMANN und STÜTZEL beobachteten, ist das Sesquisulfid des Lanthans besonders wasserempfindlich. Da bei der Reduktion des Sulfats Wasser entsteht, so ist es erklärlich, wenn der Schwefelgehalt der Sesquisulfidpräparate unter dem berechneten bleibt, wie unter sehr zahlreichen Analysen die folgenden Beispiele zeigen.

0.1997 g	Subst. verbrauchten	29.95 ccm	$\frac{1}{10}$ -n. $\text{AgNO}_3$	→ 24.1 % S
0.2373 g	„	36.0	„ $\frac{1}{10}$ -n. $\text{AgNO}_3$	→ 24.4 „ S
0.2159 g	„	32.8	„ $\frac{1}{10}$ -n. $\text{AgNO}_3$	→ 24.4 „ S
0.2303 g	„	34.6	„ $\frac{1}{10}$ -n. $\text{AgNO}_3$	→ 24.1 „ S
0.1915 g	„	ergaben	0.1702 g $\text{La}_2\text{O}_3$	→ 75.8 „ La
0.1922 g	„	„	0.2937 g $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$	→ 75.0 „ La

Ber.: 25.7% S    74.3% La

Lanthansesquisulfid ist in der Kälte rein hellgelb, in der Hitze orangegelb gefärbt. Als man Lanthansesquisulfid 80 Minuten im Hochvakuum einer Gaedeölpumpe auf 1000—1250° erhitzte, zeigte es keine Spur von Schmelzen oder Verdampfen. Auf die Beziehung dieser Feuerbeständigkeit zu dem Verhalten der Sulfide des Aluminiums und Bors ist an anderer Stelle<sup>1</sup> hingewiesen worden.

d) Thermochemie der Lanthansulfide. Nach dem Theorem von NERNST war beim Cer auf Grund der Lösungswärmen der Zersetzungspunkt des Disulfids in einer Schwefelwasserstoffatmosphäre zu 790° in hinreichender Annäherung an den beobachteten Wert (720°) berechnet worden. Da der Zersetzungspunkt des Lanthan-disulfids direkt nur schätzungsweise ermittelt werden konnte, so war eine thermochemische Kontrolle erwünscht. Die Lösungswärmen der beiden Sulfide ergaben sich, indem man genau, wie früher beschrieben, die Proben im OSTWALD-NERNSTschen Kalorimeter in

<sup>1</sup> Z. anorg. Chem. 71 (1911), 197.



17.7% iger Salzsäure löste. Da 100% ige reine Präparate der Sulfide zu den kalorimetrischen Messungen nicht vorlagen, so mußten ziemlich umfangreiche Korrekturen eingeführt werden, dergestalt, daß man die für die Sesquisulfide gemessenen Lösungswärmen durch Subtraktion der ihrem Gehalte an Oxysulfid entsprechenden Werte auf 100% iges Sesquisulfid umrechnete, indem man einräumte, der thermische Effekt des Oxysulfids setze sich additiv aus dem des Sesquisulfids und dem des Oxyds zusammen. Die Lösungswärme von Lanthanoxyd (aus Oxalat bereitet) unter denselben Versuchsbedingungen ergab sich für 100 g Substanz zu rund 33400 cal.

%-Gehalt der Präparate an  $\text{La}_2\text{S}_3$ : Lösungswärme von 100 g  $\text{La}_2\text{S}_3$  korr.:

90.0	19900 cal.
92.6	18900 „
92.6	18800 „
91.2	18600 „
90.0	19600 „

Mittel: 19200 cal.

Die molekulare Lösungswärme von  $\text{LaS}_{1.5}$  ist demnach 35900 cal.

Für Lanthandisulfid muß in entsprechender Weise wegen seines Oxyd- und wegen seines Sesquisulfidgehaltes doppelt korrigiert werden.

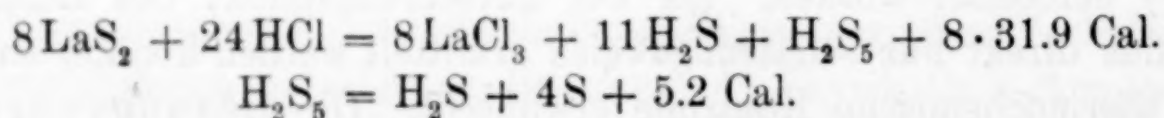
%-Gehalt der Präparate an  $\text{LaS}_2$ : Lösungswärme von 100 g  $\text{LaS}_2$  korr.:

43.0	15400 cal.
87.3	16000 „

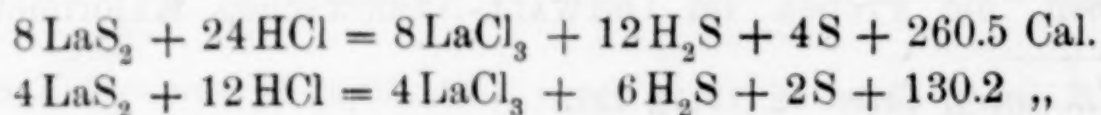
Mittel: 15700 cal.

Die molekulare Lösungswärme von  $\text{LaS}_2$  ist demnach 31900 cal.

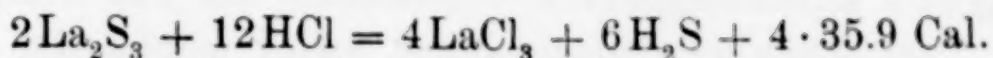
Da Lanthandisulfid bei der Zersetzung mit starker Salzsäure zunächst Wasserstoffpersulfid liefert, so ergibt sich die Lösungswärme unter Abscheidung von Schwefel nach den beiden Reaktionsgleichungen:



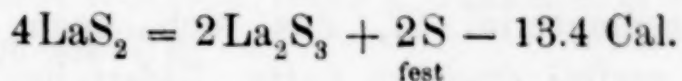
woraus folgt:



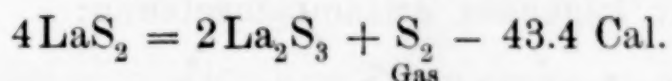
Subtrahiert man hiervon:



so ergibt sich:



Die Verdampfungswärme von 2S ist nach den neuesten Messungen von PREUNER<sup>1</sup> im Mittel rund 30.0 Cal. Die Dissoziationswärme von Lanthandisulfid unter Abscheidung eines Mols gasförmigen Schwefels ist also:



Für die Zersetzung von Cerdisulfid hatte sich auf gleichem Wege 48.5 Cal. ergeben, woraus ohne weiteres folgt, der Zersetzungspunkt des Lanthandisulfids müsse tiefer liegen, als der des Cerdisulfids. Experimentell war dieser Wert für das Lanthanpräparat an etwa 650° ermittelt worden. Für diese Temperatur findet man nach den Messungen PREUNERS<sup>2</sup> in einer Schwefelwasserstoffatmosphäre einen Partialdruck des Schwefels von 0.0122 Atmosphären, wenn man nach VAN'T HOFF aus der Dissoziationskonstante  $2.45 \cdot 10^{-5}$  ( $T = 1218^\circ$ ;  $Q = 40000 \text{ Cal.}$ ) die Konstante für  $T = 923^\circ$  zu  $1.23 \cdot 10^{-7}$  berechnet und hieraus nach der Reaktionsisotherme den Partialdruck ermittelt. Die NERNSTsche Näherungsgleichung für das heterogene Dissoziationsgleichgewicht des Lanthandisulfids nimmt dann die Form an:

$$\log 0.0122 = - \frac{43400}{4.57 \cdot T} + 1.75 \log T + 3$$

Hieraus folgt die Dissoziationstemperatur  $T = 940^\circ$  und die Celsiustemperatur zu rund 670°, was mit den Versuchen, die auf  $t = 650^\circ$  schließen ließen, viel besser stimmt, als man bei der komplizierten Herleitung der Zahl erwarten konnte. Setzt man die Zersetzungstemperatur des Cerdisulfids als Mittel von berechnet und gefunden zu  $t = 755^\circ$  an, so folgt schließlich für die Beziehung beider Elemente zueinander, daß das Lanthandisulfid sich um etwa 100° früher zersetzt, als das Cerdisulfid. Für den Schwefeldruck einer Atmosphäre berechnet sich der Zersetzungspunkt des Lanthandisulfids

<sup>1</sup> G. PREUNER und W. SCHUPP, *Zeitschr. phys. Chem.* 68 (1909), 167.

<sup>2</sup> G. PREUNER und W. SCHUPP, *Zeitschr. phys. Chem.* 68 (1909), 163.



zu  $t = 870^\circ$  gegenüber der entsprechenden Temperatur  $985^\circ$  beim Cer.

## 2. Praseodymsulfide.

Das Ausgangsmaterial 2., das sich nach der Probe von R. J. MEYER als cerfrei erwiesen hatte, liefert bei der Schwefelung des wasserfreien Sulfats ein Praseodymoxysulfid,  $\text{Pr}_2\text{SO}_2$ .

Als 3.3 g Substanz 12 Stunden bei  $550\text{--}570^\circ$  und weitere 6 Stunden bei  $730^\circ$  der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs ausgesetzt worden waren, hinterblieb ein hellgelbgraues,  $\text{SO}_4$ - und polysulfidfreies Pulver folgender Zusammensetzung:

0.1947 g Subst.	verbrauchten 11.3 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $\text{AgNO}_3$	$\rightarrow 9.3\%$ S
0.1947 g „	gaben 0.3185 g $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3$	$\rightarrow 80.8\%$ „ Pr
0.1997 g „	„ 0.3271 g $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3$	$\rightarrow 80.9\%$ „ Pr

Ber. für  $\text{Pr}_2\text{SO}_2$ :  $9.3\%$  S       $81.4\%$  Tr

2.5 g desselben Sulfats lieferten bei  $510^\circ$  (23 Stunden) dasselbe Oxysulfid:

0.1915 g Subst.	verbrauchten 10.6 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $\text{AgNO}_3$	$\rightarrow 8.9\%$ S
-----------------	--	-----------------------

Dies Ergebnis erschien zuerst sehr auffällig. Denn es war MUTHMANN und STÜTZEL geglückt, auf demselben Wege Praseodymesquisulfid von theoretischer Zusammensetzung zu erhalten und in Gemeinschaft mit Herrn Dr. BURGER hatte ich früher sogar ein Praseodymdisulfid gewinnen können. Die Sachlage klärte sich dahin auf, daß die vollständige Schwefelung des Praseodymsulfats an die Anwesenheit von etwas Cer gebunden ist und unsere älteren Präparate waren, ebensowenig, wie wohl die von MUTHMANN und STÜTZEL, von diesem Elemente frei. Als dem Praseodymsulfat, das nur zu dem Oxysulfid geführt hatte,  $10\%$  Cersulfat beigemischt wurden, erhielt ich bei  $530\text{--}560^\circ$  ein bräunliches Präparat von höherem Schwefelgehalt:

0.2007 g Subst.	verbrauchten 24.0 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $\text{AgNO}_3$	$\rightarrow 19.2\%$ S.
0.2007 g „	gaben 0.0020 g Polysulfid S	$\rightarrow 0.99\%$ Polys. S.

Ber. für  $\text{Pr}_2\text{S}_3 + 10\%$   $\text{CeS}_2$ :  $25.3\%$  S und  $0.8\%$  Polys. S.

Ein anderes von Hause aus cerhaltiges, und vielleicht auch etwas lanthanhaltiges, aber neodymfreies Sulfat ergab ein Produkt mit  $22.8\%$  S, näherte sich also der gewünschten Zusammensetzung

noch mehr. Bei einem bei 580° 16 Stdn. lang durchgeführten Versuche glückte es, mit ebendiesem Ausgangsmaterial Praseodym-disulfid mit seinem vollen Schwefelgehalt zu gewinnen.

2.0125 g Sulfat lieferten 1.443 g dunkelrehbraun gefärbtes Disulfid. Berechnet 1.447 g.

0.2098 g Subst. verbraucht. 30.2 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{AgNO}_3 \rightarrow 23.1\% \text{ S.}$

0.2098 g „ gaben 0.0161 g Polys. S.  $\rightarrow 7.7\% \text{ Polys. S.}$

0.1283 g „ „ 0.1807 g  $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow 69.2\% \text{ Pr.}$

Ber. für  $\text{PrS}_2$ : 23.5, 7.8, 68.7%.

Es erinnert dies Verhalten des Praseodyms an die Beeinflussung, die sein Oxyd durch die Anwesenheit von Cer erfährt. Wie BRAUNER, MARC, sowie R. J. MEYER und KOSS<sup>1</sup> fanden, fördert die Gegenwart von Cer die Superoxydbildung des Praseodyms in ganz charakteristischer Weise. Im vorliegenden Falle wird die Reaktion sogar in eine ganz andere Bahn gelenkt: Ohne Cer waltet die Oxydbildung vor; bei dem unreinen Präparat tritt Reduktion des Sulfats zu Sulfid und gegebenenfalles Schwefelanlagerung bis zum Disulfid ein, ein auffälliges Beispiel, in wie überraschender Weise das Praseodym der Reaktion seines anwesenden Zwillingselementes zu folgen vermag. Man wird diese Erscheinung als gekoppelte Reaktion aussprechen und nach der LUTHERschen Benennungsweise den Schwefelwasserstoff als Akteur, das Cersulfat als Induktor und das Praseodymsulfat als Akzeptor bezeichnen können. Möglicherweise verspricht diese Art der Koppelung von Reaktionen homologer Elemente, die zwischen festen Stoffen und Gasen verlaufen, auch auf anderen Gebieten in bewusster Anwendung Erfolge. Wie charakteristisch sie hier ist, zeigte sich an einem Beispiel, wo die Anwesenheit von Cer in einem älteren Praseodympräparat von DROSSBACH (Präparat 3), das man für besonders rein gehalten hatte, dadurch zuerst entdeckt wurde, daß es nicht das Oxysulfid, sondern ein höher geschwefeltes Produkt gab.

Zwischen 600 und 700° wird das Praseodymdisulfid im Schwefelwasserstoffstrome zu Praseodymsesquisulfid abgebaut; (vgl. die Tabelle auf folgender Seite 438.)

Die Zersetzungstemperatur des Praseodymdisulfids dürfte also von der des Lanthandisulfids nicht sehr verschieden sein. Über die

<sup>1</sup> ABEGG, Handbuch III 1, S. 269.



$t^{\circ}$	Zeit der Einwirkung	Gewichtsabnahme in %
523°	35'	0
628°	85'	1.1
725°	25'	7.6
930°	30'	7.7

Farbe des Praseodymsesquisulfids selbst kann ich nichts aussagen, da das erhaltene Präparat durch das anwesende Ceresquisulfid rot gefärbt erschien.

*Clausthal i. H., Chemisches Laboratorium der Bergakademie.*

Bei der Redaktion eingegangen am 14. Juni 1911.

## Notiz über die Elemente des Thuliums.<sup>1</sup>

Von

C. AUER V. WELSBACH.

Auf Grund der spektroskopischen Prüfung der zurzeit vorliegenden Fraktionen der Thuliumreihen besteht das Thulium im wesentlichen aus drei Elementen.

Thulium I. Symbol: Tu I. Es steht zwischen Aldebaranium und dem folgenden Tu-Element. Seine Reindarstellung ist mit unseren gegenwärtigen Methoden kaum möglich.

Die Salze dieses Körpers absorbieren die im äußersten Rot des Spektrums liegenden Strahlen bis  $\lambda$  700.

Für den Bereich von 2700—3270 mache ich folgende charakteristische Linien des Öffnungsfunkenspektrums namhaft:

2709.80	2808.07	2981.60
19.56	28.02	3054.16
88.10	41.40	3261.81 <sup>1</sup>
	64.00	

Thulium II. Symbol: Tu II.

Die Reindarstellung dieses Elementes bietet große Schwierigkeiten, doch ist zu hoffen, daß diese im Laufe der nächsten Jahre werden überwunden werden.

Thulium II bildet ein fast weißes Sesquioxyd.

Die von diesem sich ableitenden Salze sind, wenn die Säure nicht gefärbt ist, bei Tageslicht blaß gelblichgrün, bei künstlichem Lichte hingegen, in welchem die roten Strahlen vorherrschen, schön smaragdgrün gefärbt. Ihre Farbe ist nahezu komplementär mit jener der Er-Salze.

Sie geben das bisher dem Tu zugeschriebene Absorptionsspektrum, dessen Bänder bei  $\lambda = 685$  und 464 liegen.

Mit steigender Konzentration der Lösung verbreitern sich diese Bänder, vornehmlich nach dem weniger brechbaren Ende des Spektrums zu, sehr stark, so daß schon in einer 10%igen Nitratlösung bei 40 mm langer Schichte das Band im Rot bis  $\lambda$  700 und jenes im Blau bis 478 reicht.

<sup>1</sup> Aus Sitzungsber. der k. Akademie der Wissenschaften zu Wien.

<sup>2</sup> Die in dieser Notiz enthaltenen Wellenlängen sind zum Teil nach den Zahlen, die EXNER und HASCHEK für das Tm-Spektrum angegeben haben, korrigiert.



Die Oxyde jener Fraktionen, die diesen Körper neben Ad am reichlichsten enthalten, zeigen beim Erhitzen in der Flamme eine prachtvolle, charakteristische Lichterscheinung. Bevor die Erde nämlich in das eigentliche Glühen kommt, erstrahlt sie für kurze Zeit in purpurotem Lichte. Diesem Aufleuchten entspricht ein überaus glänzendes Bandenspektrum, das dem ähnlich ist, das die hoch erhitzte Erde selbst dauernd gibt.

Von den Linien des sehr intensiven Öffnungsfunkenspektrums seien für den Bezirk von 3400—3800 folgende starke Linien angeführt:

3400.12	3557.92	3668.21	3734.29 <sup>1</sup>
25.20 <sup>1</sup>	66.08	73.31	44.22
30.11	66.63	78.15	56.99
41.66 <sup>1</sup>	74.23	79.00	61.49 <sup>1</sup>
53.80	3608.95	83.62	62.07 <sup>1</sup>
62.34 <sup>1</sup>	43.84	3700.40	67.50
3535.01	47.39	01.51	83.70
35.67	53.76	05.00	95.91 <sup>1</sup>
36.35	61.00	18.02 <sup>1</sup>	
36.70	65.96	25.21	

Thulium III. Symbol: Tu III. Die Darstellung dieses Körpers ist ebenso schwierig wie jene von Tu I; es ist daher sehr fraglich, ob es mit Hilfe unserer Fraktionierungsmethoden je gelingen wird, ihn rein zu erhalten.

Gekennzeichnet ist dieses Element durch sein Funkenspektrum.<sup>2</sup> Im Bereiche von 2800—3260 treten folgende Linien stark hervor:

2859.94	2984.00	3053.90
2927.88	3002.83	99.62
28.43	16.90	3259.22

Zwischen Ad und Tu I, dann zwischen Tu II und Tu III dürften noch einige andere Elemente stehen, die ich jedoch hervorzuheben unterlassen habe, weil sie sich nur durch Intensitätsdifferenzen der Funkenlinien zu erkennen geben.

<sup>1</sup> In der vorläufigen Mitteilung (Akad. Anzeiger Nr. XXVII, 1908) irrtümlich Tu I zugeschrieben.

<sup>2</sup> Vgl. J. M. EDER und E. VALENTA: Wellenlängenmessungen im sichtbaren Bezirk der Bogenspektren. III. Teil. Thulium. Diese Sitzungsber. Bd. CXIX, Abt. IIa, 1910. — F. EXNER und E. HASCHEK: Zur Spektroskopie der seltenen Erden. Diese Sitzungsber., Bd. CXIX, Abt. IIa, 1910.

Versuchsanstalt zu Treibach in Kärnten und Privatlaboratorium von Dr. Carl Freiherrn Auer von Welsbach zu Rastendorf in Kärnten.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Juni 1911.

Band 71.

(Schlussheft von Band 71)

Chem. lib.  
GENERAL LIBRARY,  
UNIV. OF MICH.  
AUG 26 1911

# Zeitschrift für Anorganische Chemie.

Begründet von **Gerhard Krüss.**

Unter Mitwirkung von

W. BILTZ-Clausthal, B. BRAUNER-Prag, H. LE CHATELIER-Paris, F. W. CLARKE-Washington, A. CLASSEN-Aachen, W. CROOKES-London, C. ENGLER-Karlsruhe, FRANZ FISCHER-Berlin, F. A. GOOCH-New Haven, Conn., F. HABER-Karlsruhe, W. HEMPEL-Dresden, E. HEYN-Charlottenburg, K. A. HOFMANN-Charlottenburg, S. M. JÖRGENSEN-Kopenhagen, F. KEHRMANN-Genf, N. S. KURNAKOW-St. Petersburg, K. KRAUT-Hannover, F. W. KÜSTER-Charlottenburg, G. LUNGE-Zürich, J. W. MALLET-Virginia, W. MUTHMANN-München, F. MYLIUS-Charlottenburg, W. NERNST-Berlin, TH. W. RICHARDS-Cambridge, Mass., H. E. ROSCOE-London, A. ROSENHEIM-Berlin, O. RUFF-Danzig, K. SEUBERT-Hannover, W. SPRING-Lüttich, T. E. THORPE-London, R. F. WEINLAND-Tübingen, L. WÖHLER-Karlsruhe, R. ZSIGMONDY-Göttingen und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

**G. Tammann** und **Richard Lorenz**

in Göttingen

in Frankfurt a. M.



Leipzig und Hamburg.

**Verlag von Leopold Voss.**

Ausgegeben am 10. August 1911. — Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften von verschiedenem Umfang. Abonnementspreis für einen Band M. 12.—. Einzelpreis dieses Heftes M. 4.—.



## Inhalt.

(Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufes bei der Redaktion beigelegt.)

	Seite
V. M. Goldschmidt, Die Gesetze der Mineralassoziation vom Standpunkt der Phasenregel. (16. Mai 1911.) . . . . .	313
F. A. Gooch und S. B. Kuzirian, Die Anwendung von Natriumparawolframat bei der Bestimmung von Kohlendioxyd in Karbonaten und Stickstoffpentoxyd in Nitraten durch den Gewichtsverlust (19. April 1911.)	323
B. A. Isbekow und W. A. Plotnikow, Aluminiumbromid als Lösungsmittel. Mit 8 Figuren im Text. (15. April 1911.) . . . . .	328
G. A. Barbieri u. F. Calzolari, Über Persulfate von zweiwertigen Metallen. (1. Juni 1911.) . . . . .	347
Richard Zsigmondy, Über die Struktur des Gels der Kieselsäure. Theorie der Entwässerung. Mit 8 Figuren im Text. (2. Juni 1911.)	356
Arthur Stähler u. Friedrich Meyer, Neubestimmung des Verhältnisses der Molekulargewichte von Kaliumchlorat und Kaliumchlorid. Mit 4 Figuren im Text. (3. Juni 1911.) . . . . .	378
G. J. Żukowsky, Über Lithiumamalgame. Mit 3 Figuren im Text. (2. Mai 1911.) . . . . .	403
Otto Ruff und Ewald Gersten, Über einige Fehlerquellen bei der gasometrischen Nitrat- und Nitritbestimmung nach Schlösing bzw. Piccini. (25. Juni 1911.) . . . . .	419
Wilhelm Biltz, Über die Sulfide der seltenen Erden. II. (14. Juni 1911.)	427
C. Auer v. Welsbach, Notiz über die Elemente des Thuliums. (3. Juni 1911.) . . . . .	439

### Titel und Inhaltsverzeichnis für Band 71.

Dieses Heft ist ausgegeben am 10. August 1911.

Alle Rechte für alle Teile der Zeitschrift vorbehalten. Die Verlagsbuchhandlung.

Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten (bis 1. August 1911).

- P. P. Fedotieff, Ein besonderer Fall des heterogenen Gleichgewichts. (20. Juli 1911.)
- W. Herz, Gleichgewichte bei Bleikarbonatfällungen. (25. Juli 1911.)
- Wilhelm Biltz u. E. Marcus, Über die Verbreitung von borsäuren Salzen in den Kalisalzlagern. (28. Juli 1911.)
- Wilhelm Biltz, Über den Schmelzpunkt und die Schwingungszahl des Germaniums. (28. Juli 1911.)
- Wilhelm Bachmann, Untersuchungen über die ultramikroskopische Struktur von Gallerten mit Hilfe des Spalt- u. Kardiod-Ultramikroskops. (31. Juli 1911.)
- E. Ebler u. M. Fellner, Über die Adsorption radioaktiver Substanzen durch Kolloide. (1. August 1911.)
- Rudolf Vogel, Metallographische Mitteilung aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen über Cer-Zinnlegierungen. (1. August 1911.)
- Otto Menge, Die binären Systeme von  $MgCl_2$  und  $CaCl_2$  mit den Chloriden der Metalle K, Na, Ag, Pb, Cu, Zn, Sn und Cd. (1. August 1911.)

Die Arbeiten werden in der Reihenfolge des Einlaufes abgedruckt, soweit nicht durch die Anfertigung von Figuren oder durch nicht rechtzeitige Rücksendung der Korrekturen Verzögerungen eintreten.

**Manuskriptsendungen.** Originalarbeiten sind unter der Adresse:

***Professor Dr. Richard Lorenz,  
Frankfurt a. M., Physikalischer Verein,***

einzusenden. Die Arbeiten sind in möglichst gedrängter Kürze abzufassen. Die Manuskriptblätter sind nur auf einer Seite zu beschreiben.

**Abbildungen und Figuren.** Alle Abbildungen und Figuren sind in natürlicher Größe auf gesonderten Blättern den Manuskriptsendungen beizufügen. Bei der Anfertigung der Zeichnungen ist Rücksicht auf das Format der Zeitschrift zu nehmen. Bei Figuren mit Koordinaten ist der Maßstab und die Bezeichnung der Koordinaten nicht zu vergessen.

**Klischees.** Wenn von seiten der Herren Autoren der Zeitschrift f. anorg. Chemie für den Druck ihrer Arbeiten Klischees zur Verfügung gestellt werden, so sind dieselben direkt an die

*Buchdruckerei Metzger & Wittig in Leipzig, Hohe Strasse 1,*  
zu senden.

**Übersetzungen.** Die Übersetzung von Arbeiten, welche in englischer, französischer, italienischer und russischer Sprache einlaufen, wird von der Redaktion besorgt.

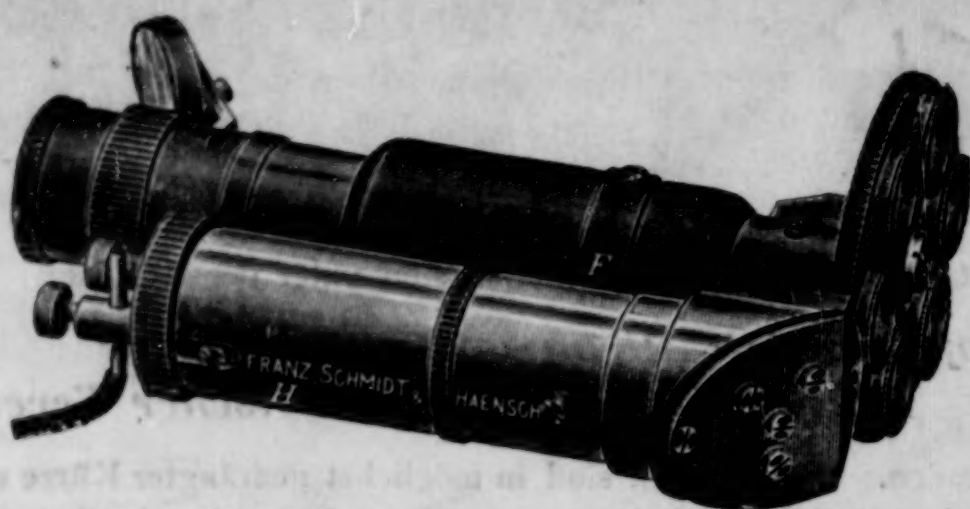
**Korrekturen.** Die Herren Autoren erhalten von ihren Arbeiten Korrekturabzüge. Es wird ersucht, diese nach Durchsicht umgehend an die

*Buchdruckerei Metzger & Wittig in Leipzig, Hohe Strasse 1*  
zurückzusenden. Die Korrektur von Abhandlungen, welche von außer-europäischen Ländern einlaufen, wird, sofern nicht ein gegenteiliger Wunsch ausdrücklich auf dem Manuskript vermerkt ist, in der Redaktion gelesen, um das Erscheinen der Arbeiten nicht zu verzögern.

**Drucklegung.** Die Drucklegung der Arbeiten erfolgt in der Reihenfolge des Einlaufes und ebenso erscheinen die Arbeiten in den Heften in dieser Reihenfolge, sofern nicht ein größerer Umfang, die Herstellung der Abbildungen oder Übersetzungen, sowie endlich die nicht umgehend erfolgte Rücksendung der Korrekturen Ausnahmen bedingen.

**Sonderabzüge.** Jedem Autor werden 50 Sonderabzüge umsonst geliefert.





**Taschenspektroskop mit Skale und Linsenscheibe.**

**Polarisationsapparate, Spektralapparate, Kolorimeter, Spektralphotometer, Projektionsapparate und andere wissenschaftliche Instrumente.**

**Preislisten kostenlos.**

**Franz Schmidt & Haensch, Berlin S. 42.**

**Werkstätten für Präzisions-Mechanik und Optik.**

**Verlag von Leopold Voss in Leipzig.**

**Rudolf Arendt**

# **Technik der anorganischen Experimentalchemie**

**Anleitung zur Ausführung chemischer Experimente**

**Vierte, umgearbeitete und wesentlich vermehrte Auflage  
von**

**Dr. L. Doermer**

**Oberlehrer an der Oberrealschule vor dem Holstentore in Hamburg.**

**Mit 1075 Abbildungen im Text.**

**Preis: M. 24.—, geb. M. 26.—**

**Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.**

